А. А. ЩЕПЕТКИН

Физико-химический анализ оксидов на основе металлов переменной валентности

«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

Ои

А. А. ЩЕПЕТКИН

Физико-химический анализ оксидов
на основе металлов переменной валентности

Ответственный редактор
доктор технических наук В. Я. БУЛАНОВ

МОСКВА «НАУКА» 1987

УДК 546.711'72'73'74'46—31:541.123

Щепеткин А. А. **Физико-химический анализ оксидов на основе металлов переменной валентности.** М.: Наука, 1987.

В монографии развит метод триангуляции Н. С. Курнакова применительно к твердым растворам оксидов, кристаллическая структура которых содержит неэквивалентные кристаллографические позиции. Рассмотрены области однофазного существования твердых растворов оксидов в системах типа Me_1—Me_2—Fe—O, границы их устойчивости, равновесные давления кислорода при диссоциации, а также концентрационные зависимости ряда физико-химических свойств. На основе этих зависимостей проведена триангуляция областей твердых растворов на частные (вторичные) концентрационные треугольники. С привлечением методов химического анализа железа, марганца, кобальта различных степеней окисления подтверждена правомерность предложенной триангуляции.

Монография рассчитана на научных работников и специалистов в области материаловедения.

Табл. 21. Ил. 110. Библиогр. 239 назв.

Рецензенты:

С. И. Алямовский, А. Н. Мень

Анатолий Алексеевич Щепеткин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Утверждено к печати Институтом металлургии Уральского научного центра Академии наук СССР

Редактор *Н.Е. Миронова*. Художник *Б.К. Шаповалов*. Художественный редактор *Н.Н. Власик*
Технический редактор *А.Л. Шелудченко*. Корректор *Г.В. Дубовицкая*

Фотонабор выполнен во 2-й типографии издательства "Наука"

ИБ № 35282

Подписано к печати 26.10.86. Т – 21243. Формат 60 X 90 1/16
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Литературная. Печать офсетная
Усл.печ.л. 10,5. Усл.кр.-отт. 10,9. Уч.-изд.л. 13,2. Тираж 1000 экз.
Тип. зак. 705. Цена 2 руб.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

Щ $\frac{1805000000\text{-}529}{042(02)\text{-}87}$ 251-87—I

ВВЕДЕНИЕ

Потребности практики (комплексное использование металлургического сырья, химия катализаторов, огнеупорная промышленность, радиоэлектроника, автоматика, вычислительная техника и т. п.) обусловливают все более интенсивные исследования структуры и свойств сложных твердых растворов оксидов металлов. Усилия специалистов привели к тому, что к настоящему времени проведены систематические исследования оксидов металлов и их свойств в бинарных и некоторых трехкомпонентных системах типа Me_1—O и Me_1—Me_2—O [1—8]. Это позволило в целом ряде случаев осуществить направленный синтез материалов. В гораздо меньшей степени исследованы четырехкомпонентные системы Me_1—Me_2—Me_3—O (Me_1, Me_2, Me_3 — ионы металлов разного сорта).

Важный класс оксидов в этих системах составляют феррошпинели — ценные технические материалы с общей формулой Me_3O_4. Именно эти оксиды в основном и рассматриваются в предлагаемой работе. В качестве метода изучения использован физико-химический анализ, предмет которого, согласно Н. С. Курнакову,— исследование соотношений между составом и измеримыми свойствами равновесных систем, результатом чего является построение соответствующей диаграммы состав—свойство [9, 10].

Расположение материала в монографии характеризуется следующими особенностями. Сначала обсуждаются некоторые понятия физико-химического анализа применительно к исследованию концентрационных зависимостей свойств твердых растворов оксидов металлов. Рассмотрены вопросы триангуляции систем на вторичные концентрационные треугольники (гл. 1).

Отсутствие систематических исследований зависимостей состав—свойство в широком интервале концентраций твердых растворов феррошпинелей привело к необходимости провести экспериментальное исследование условий синтеза, взаимной растворимости, структурных характеристик феррошпинелей в системах Me_1—Me_2—Fe—O, где Me_1 = Mg, Mn, Co, Ni, Cu; Me_2 = Ti, V, Mn. Выбор систем предопределял весьма разнообразные фазовые соотношения и свойства феррошпинелей. Среди перечисленных имеются системы с одним ионом металла переменной валентности — это системы Me—Ti—Fe—O (Me = Mg, Ni), двумя Me—Ti—Fe—O (Me = Mn, Co) и тремя — Cu—Mn—Fe—O. Здесь образуются твердые растворы феррошпинелей как с неограниченной, так и ограниченной взаимной растворимостью (Ni—Ti—Fe—O), с малыми отклонениями от стехиометрического

состава и значительными (Co—Ti—Fe—O), с несколькими химическими соединениями (Mg—V—Fe—O, Mn—V—Fe—O). Эти результаты совместно с литературными сведениями обсуждаются в гл. 2.

Наряду с непосредственным синтезом оксидов для установления областей взаимной растворимости сложных феррошпинелей нами разработан, обоснован и использован метод восстановления (парогазовыми смесями $H_2 + H_2O$, $CO + CO_2$ и т. п.) в условиях, близких к равновесным. Тем самым с помощью меньшего количества исходных образцов оказывается возможным получать необходимую информацию о растворимости в твердых растворах оксидов и, что важно принципиально, устанавливать принадлежность образцов к низкокислородной границе их области гомогенности. Измеренные при этом равновесные давления кислорода при восстановлении феррошпинелей дали возможность составить представление о термодинамических параметрах их устойчивости. Эти результаты приведены в гл. 3. Здесь же обсуждается связь равновесного давления кислорода с последовательностью кристаллохимических превращений по мере снижения валентного состояния ионов металлов при восстановлении в равновесных условиях. Установлены некоторые общие закономерности равновесий с участием твердых растворов оксидов металлов.

Концентрационные зависимости свойств (параметра кристаллической решетки, магнитного момента насыщения, равновесного давления кислорода, распределения ионов металлов по кристаллографически неэквивалентным позициям решетки) феррошпинелей обсуждаются в гл. 4.

Материал, полученный в предыдущей главе, позволил провести более корректный анализ этих зависимостей, так как относился к однотипным по отклонению от стехиометрического состава оксидам. Показано, что все отклонения свойств от линейных зависимостей находят объяснение, если шпинельную область в каждой системе разбить на ряд частных концентрационных треугольников. Для растворов, расположенных внутри этих треугольников, свойства их аддитивно складываются из значений свойств, отвечающих компонентам, находящимся в вершинах треугольников. Проведено разбиение (триангуляция) шпинельных областей в нескольких обсуждаемых системах. Результаты триангуляции подтверждены непосредственными дифракционными (рентгено- и нейтронографическими) методами и методами химического анализа.

В выполнении некоторых экспериментов принимали участие В. К. Антонов, В. И. Двинин, И. Н. Дубровина, Р. Г. Захаров, М. А. Зиновик, В. И. Пономарев.

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Физико-химический анализ, по определению Н. С. Курнакова, обширный раздел химии, цель которого — определить соотношение между составом и свойствами равновесных систем и графическое построение на этой основе диаграмм состав—свойство [9]. Он включает исследования, посвященные разработке самого метода физико-химического анализа и относящиеся к построению многочисленных конкретных диаграмм состояния химических систем [10]. Свойствами химических систем могут быть любые измеримые их свойства, а условия равновесия включают наряду с температурой и давлением концентрации компонентов, составляющих химическую систему. Кривые состав—свойство иногда представляются в виде аналитических зависимостей, найденных экспериментально или вычисленных из термодинамических соотношений равновесий. Однако более плодотворным до настоящего времени благодаря своей наглядности и универсальности остается геометрический метод изображения диаграмм состояния.

Богатый экспериментальный материал свидетельствует о наличии общих признаков у диаграмм самых различных свойств. Это «единство строя химических диаграмм» (термин Н. С. Курнакова [9]) связано с тем, что все превращения в равновесной системе (образование химических соединений, растворов, ассоциатов, полиморфизм и т. п.) однозначно отражаются в количественной форме на свойствах системы.

В то же время для различных классов химических соединений характерны одинаковые по типу диаграммы свойств. Так, еще Н. С. Курнаков указывал, что известные типы диаграмм плавкости Розебома имеют место как в металлических системах, так и в системах солевых, органических, смешанных. Определяющими во всех случаях являются только химические соединения и соответствующие им особые точки на диаграммах свойств [9].

Общие признаки у диаграмм различных свойств сохраняются и для систем с разным числом компонентов и условий равновесия, так как любую диаграмму многокомпонентной системы можно считать образованной из диаграммы с меньшим числом их. Введение же новых компонентов или условий равновесия приводит к тому, что характерные элементы диаграммы

с меньшим числом их не исчезают, а лишь приобретают иной геометрический образ (изотерма любого свойства тройной системы повторяет политерму в двойной системе и т. п.).

Равновесную химическую диаграмму состояния Н. С. Курнаков представлял состоящей из диаграммы состава (координатного остова) и фазового комплекса — совокупности точек, линий, поверхностей, объемов, изображающих границы устойчивости фаз, участвующих в равновесиях. Совмещением (наложением) координатного остова и фазового комплекса получают диаграмму состояния [9].

Фазовый комплекс двойной системы А—В, например, получается при экспериментальном изучении политерм плавкости и включает две кривые (A_1E и B_1E), пересекающиеся в эвтектической точке (E).

Основные координатные фигуры (точка, отрезок линии, треугольник, тетраэдр, пентатоп и т. д.) остова Н. С. Курнаков называет координатными симплексами. Строение симплексов (число различных геометрических элементов), как следует из топологии, определяется биномиальными коэффициентами формулы Ньютона — числом сочетаний C_n^m. Симплексы — простейшие группы пространства, не имеющие диагоналей, диагональных плоскостей и т. д. Вершины координатного симплекса называют полюсами.

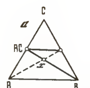
Рассмотрим подробнее диаграммы состава трехкомпонентных систем. Наличие двойных и тройных соединений постоянного состава вызывает необходимость разбиения первичного треугольника с помощью квазибинарных разрезов на вторичные системы (триангуляции). Триангуляция подчиняется определенным правилам, впервые сформулированным Н. С. Курнаковым. Некоторые примеры приведены на рис. 1.1. Для соединений с конгруэнтным характером плавления особенности триангуляции, по Н. С. Курнакову, сводятся к следующему. Двойные и тройные соединения располагаются в вершинах вторичных треугольников. Точки пересечения квазибинарных разрезов (сингулярных секущих по Н. С. Курнакову) друг с другом и со сторонами первичного треугольника должны соответствовать соединениям. Одна из секущих на рис. 1.1, *а* поэтому является излишней.

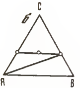
Сингулярные секущие исходят из всех полюсов двойных и тройных систем. Триангуляция, изображенная на рис. 1.1, *б*, неправильна, так как число секущих, выходящих из полюса тройного соединения, недостаточно. Их число должно быть увеличено, как показано на рис. 1.1, *в, г*.

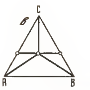
Совокупность квазибинарных разрезов, с помощью которых проведена триангуляция первичного треугольника, Н. С Курнаков называет сингулярной звездой. При конгруэнтном плавлении фаз каждому вторичному треугольнику принадлежит трехлучевая сингулярная звезда с центром в эвтектической точке.

Вторичные системы, образующиеся в результате триангуляции, являются полностью независимыми. В качестве равновесных фаз в этих системах присутствуют только фазы, расположенные в вершинах вторичных треугольников. С этой точки зрения квазибинарные разрезы, с помощью которых проводится триангуляция, являются по своей сути бинарными.

Правила триангуляции претерпевают изменения при переходе к равновесиям с участием фаз переменного состава, фаз с инконгруэнтным характером плавления, образованием твердых растворов [10]. Для всех этих случаев с учетом современного экспериментального материала правила триангуляции сформулированы А. М. Захаровым [11]. Здесь же детально







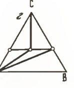


Рис. 1.1 Типы триангуляции в системе *A—B—C* с конгруэнтно плавящимися соединениями [9]

рассмотрены различные случаи полиэдрации четырехкомпонентных систем.

Эти правила совместно с соотношениями между параметрами триангуляции, связывающими числа квазибинарных разрезов и вторичных систем с числами двойных и тройных соединений, служат необходимым руководством при анализе экспериментального материала. Они устанавливают, в частности, что общее число квазибинарных разрезов в тройных системах с двойными конгруэнтно плавящимися соединениями равно числу этих соединений.

Следует заметить, однако, что в реальных физико-химических системах имеет место такое явление, как «выклинивание» поля химического соединения. В этом случае, как показано в работе [12], полюс его не является фигуративной точкой для проведения квазибинарного разреза.

Известные затруднения вызывает триангуляция в тройной системе при решении вопроса о направлении реакции вытеснения типа $A + BC \rightleftarrows AC + B$ (см. рис. 1.1, *а*). Если реакция идет слева направо, то квазибинарным разрезом необходимо считать разрез AC—B (на рис. 1.1, *а* — сплошная линия), а треугольник ABC разбивается двумя секущими на три вторичных концентрационных треугольника: A—AC—B, B—AC—BC, AC—BC—C.

Многочисленные критерии, предлагавшиеся для выбора направления реакций вытеснения $A + B \rightleftarrows AC + B$, реакций обмена во взаимных солевых системах типа $AB + CD \rightleftarrows AC + BD$ (характер химической связи, стандартные теплоты образования, соотношение энергий кристаллических решеток, подробнее — в работе [12]), носят эмпирический характер, допускают много исключений. В работе [11] рекомендуется решать этот вопрос экспериментальным путем — способом «пересекающихся» разрезов, когда в точке пересечения возможных секущих (точка *x* на рис. 1.1, *а*) устанавливаются металлографическим, рентгенографическим или другим подходящим методом реальные равновесные фазы. Если таковыми окажутся, например, фазы AC и B, то сингулярной секущей необходимо считать линию AC — B.

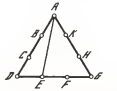
Ограничиваясь этими краткими сведениями, отметим, что метод физико-химического анализа одинаково широко используется для изучения как металлических, солевых систем, так и сложных оксидных [13]. Подробное изложение затронутых здесь и других вопросов можно найти в специальных руководствах по физико-химическому анализу [9—11].

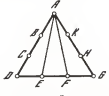
Спецификой исследуемых ниже систем оксидов металлов является наличие в каждой из них нескольких химических соединений и широких областей твердых растворов между ними. Соотношения в этих системах рассматриваются в субсолидусной области (без участия жидких фаз).

1.2. ТРИАНГУЛЯЦИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

Проведем триангуляцию системы оксидов с твердыми растворами, которая будет необходима при анализе экспериментального материала, обсуждаемого в последующих главах. Рассмотрим концентрационный треугольник с вершинами *ADG* (рис. 1.2). Положим, что в углах этого треугольника расположены простые или более сложные оксиды металлов с однотипной кристаллической структурой, способные вступать в химическое взаимодействие с образованием соединений — новых оксидов, отвечающих точкам *B*, *C*, *E*, *F*, *H*, *K*. Кристаллическая структура их однотипна со структурой оксидов *A*, *D*, *G*, а твердые растворы образуются во всем интервале концентраций между всеми соединениями треугольника *ADG*. Внутри треугольника химические соединения отсутствуют.

Возможные варианты триангуляции такого концентрационного треугольника в субсолидуемой области можно получить следующим образом. Из точки *A* можно провести одну или две секущие (рис. 1.3). Закрепляя их положение в концентрационном треугольнике, получим пять возможных вариантов его триангуляции на вторичные треугольники (рис. 1.4). Очевидно, что для точек *D* и *G* — двух других вершин треугольника — имеет место совершенно аналогичная ситуация. Число квазибинарных разрезов во всех случаях равно числу двойных соединений в системе.





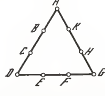
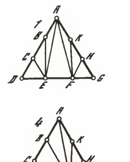
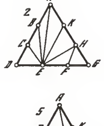


Рис. 1.2. Положение химических соединений в концентрационном треугольнике *ADG*

Рис. 1.3. Положение секущих, проведенных из вершины концентрационного треугольника.





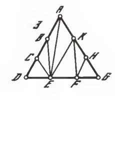


Рис. 1.4. Варианты триангуляции при использовании одной и двух секущих, проведенных из вершин концентрационного треугольника

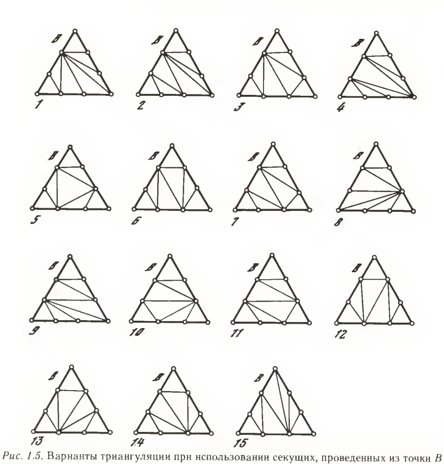


Рис. 1.5. Варианты триангуляции при использовании секущих, проведенных из точки *B*
1 — пяти секущих, *2, 3* — четырех секущих, *4—7* — трех секущих, *8—15* — двух секущих

Из точки *B* можно провести последовательно *5, 4, 3, 2, 1* секущие. При пяти секущих имеет место один вариант триангуляции (рис. 1.5, *1*). При четырех секущих возможны два варианта (*2, 3*), при трех — четыре варианта (*4—7*), при двух — восемь вариантов триангуляции (*8—15*). Наконец, при одной секущей получаем уже 14 вариантов триангуляции (рис. 1.6). Очевидно, что анализ для точек *C*, *E*, *F*, *H*, *K* аналогичен проведенному для точки *B*.

Учитывая повторяющиеся варианты, находим в итоге 29 отличных друг от друга способов разбиения — триангуляции первичного концентрационного треугольника на вторичные треугольники. Все они показаны на рис. 1.5 и 1.6. Этот результат можно было предвидеть, так как получено именно 29 вариантов триангуляции $(14+8+4+2+1)$ для точки *B*, находящейся в общем положении в треугольнике *ADG*.

В реальных оксидных системах, обсуждаемых ниже, число вариантов триангуляции будет меньше. Выбор необходимых вариантов будет определяться числом химических соединений в каждой конкретной системе и характером концентрационных зависимостей состав—свойство.

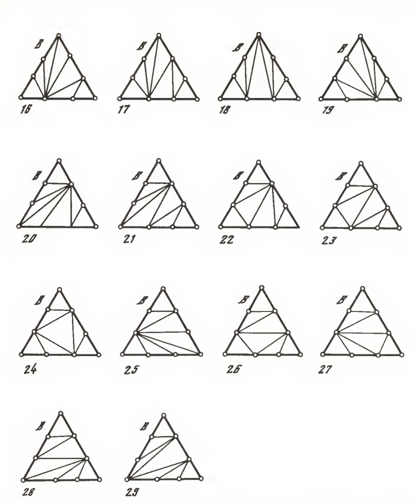


Рис. 1.6. Варианты триангуляции при использовании одной секущей, проведенной из точки *B*

1.3. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Выбору реальных вариантов триангуляции из числа возможных иногда помогают результаты химического анализа оксидов металлов.

Оксиды металлов, как известно, относятся к фазам переменного состава прежде всего потому, что они обмениваются кислородом с окружающей атмосферой в результате протекания окислительно-восстановительных реакций [2,7]. Отклонение содержания кислорода в кристаллической решетке оксида от стехиометрического соотношения (например, $Me_3O_{4+\gamma}$, $\gamma \gtreqless 0$) приводит к изменению степени окисления переходных металлов: железа, марганца, никеля, кобальта, титана, ванадия и др. и появлению «аномальных» степеней окисления этих металлов. Ясно, что такие изменения существенным образом влияют на свойства материалов.

Возникла целая группа косвенных методов оценки заряда ионов в оксидах, основанная на определении связанного кислорода. Определив отклонение количества связанного кислорода от стехиометрического соотношения (величину γ), можно иногда рассчитать изменение заряда катионов. Известно несколько методов определения общего содержания кислорода в исследуемом материале: по уменьшению массы при восстановлении вещества, по количеству воды, которая выделяется при растворении оксида в безводной смеси фосфорной, дихлоруксусной и уксусной кислот, по количеству сернистого ангидрида, которое образуется при обработке оксида однохлористой серой, по изменению расхода кислорода при прокаливании оксидной смеси в ограниченном объеме газа [7].

Так, в работе [14] приведено сравнение нескольких методов определения «активного» кислорода в ферритах ($\gamma \geqslant 0$): метода Бунзена, основанного на вытеснении марганцем высоких степеней окисления (Mn^{3+} и Mn^{4+}) свободного хлора из соляной кислоты, потенциометрического титрования фосфатного комплекса трехвалентного марганца, оксалатного метода, растворения феррита в сернокислом растворе соли Мора с последующим определением ее избытка.

Установлено, что для марганецсодержащих ферритов воспроизводимые результаты дает метод растворения в сернокислом растворе соли Мора, для труднорастворимых ферритов рекомендованы методы растворения в запаянных ампулах в соляной кислоте с добавлением известного количества магнетита или йодистого калия, для кобальтсодержащих ферритов воспроизводимые результаты дают оксалатный (растворение в смесях $H_2SO_4 + H_2C_2O_4$) и йодометрический (растворение в $HCl + KJ$) методы.

Однако определение содержания кислорода в оксидах не дает еще однозначной информации о валентном состоянии ионов. Для получения такой информации необходимо растворение образца в кислотах в условиях, исключающих как взаимодействие с кислородом газовой фазы (в инертной атмосфере, запаянных ампулах и т. п.), так и предотвращающих возможные окислительно-восстановительные процессы межионного взаимодействия типа $Me^{2+} + Mt^{3+} \rightleftarrows Mt^{2+} + Me^{3+}$. Если учесть, что константы равновесия таких окислительно-восстановительных процессов в твердой и жидкой фазах различны, а условия растворения твердой фазы мало изучены, плохо контролируемы и трудно воспроизводимы, то становится ясным, что определение валентного состояния элементов представляет сложную химико-аналитическую задачу, которую до настоящего времени все еще нельзя считать решенной.

Из возможных путей определения различных степеней окисления можно выделить два направления.

1. Предварительное разделение соединений элемента в различных степенях окисления с последующей количественной оценкой их содержания подходящими методами (титриметрическими, фотометрическими, экстракционными и т. п.)

2. Разработка прямых методов количественного определения одной валентной формы в присутствии других с использованием маскирующих агентов [27].

Проиллюстрируем несколькими примерами оба названных направления.

При определении двух- и трехвалентного железа в трудноразлагаемых материалах для сохранения валентности элементов образцы сплавляют

при 1000° С с бифторидом натрия в атмосфере инертного газа или CO_2, а затем выщелачивают плав в условиях, исключающих протекание окислительно-восстановительных процессов. Наилучшим растворителем плава считают смесь насыщенного раствора оксалата натрия и серной кислоты (1:10) [15]. Оксалат натрия с ионами железа дает комплексные ионы $Fe(C_2O_4)^{3-}$ и $Fe(C_2O_4)^{2-}$ и представляет хороший электролит для одновременного определения закисного и окисного железа полярографическим методом.

Метод определения двух- и трехвалентного железа в оксалатных растворах основан на ионообменном разделении Fe^{2+} и Fe^{3+} в сульфатных растворах [16]. Железо трехвалентное проходит через колонку, а закисное железо сорбируется смолой. В собранном элюате оксалат-ион разрушают перманганатом, а затем оттитровывают окисное железо 0,1 н. р. $Hg(NO_3)_2$. Двухвалентное железо вымывают 3 н. р. серной кислоты и определяют известным бихроматным методом с фенилантраниловой кислотой.

Авторы [17] определяли Fe^{3+} в присутствии Fe^{2+} в силикатах меркурометрическим методом, основанным на переведении ионов Fe^{3+} в роданидный комплекс с последующим титрованием его 0,05 н. р. нитрата ртути. Окончание реакции устанавливали по исчезновению красного окрашивания роданида аммония. Нитрат ртути является удобным титрантом, так как дает на воздухе устойчивые растворы, не требующие специальных предосторожностей.

Получает распространение удобный и достаточно прецизионный метод определения Fe^{3+} и Fe^{2+} ионов путем кулонометрического титрования по количеству электричества, прошедшего в соответствующей гальванической ячейке и обусловленного процессом восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} [18].

Применение селективных растворителей лежит и в основе определения марганца различных степеней окисления при их совместном присутствии. Так, установлено, что 6 н. р. сернокислого аммония можно с успехом применять для извлечения закиси марганца из смеси оксидов, содержащей $MnO + Mn_2O_3 + MnO_2$. Окись и двуокись марганца не растворяются при этом даже при двухчасовом нагревании на водяной бане, в то время как MnO растворяется при тех же условиях через 10—15 мин. Для отделения Mn_2O_3 от MnO_2 применяют растворение в смеси метафосфорной и концентрированной серной кислот, так как двуокись марганца не растворяется в такой смеси даже при длительном нагревании. Скорость же разрушения метафосфорного комплекса трехвалентного марганца очень мала даже при длительном стоянии раствора и большом его разведении.

Наконец, для определения MnO_2 можно использовать метод растворения навески в известном объеме титрованного раствора щавелевокислого натрия в присутствии 25%-ного раствора серной кислоты. Не уступая по точности другим, этот метод прост в выполнении, так как не требует тщательной изоляции раствора от кислорода воздуха [19].

Методы последовательного растворения отдельных составляющих оксидов разработаны также для ионов меди различных степеней окисления при их совместном присутствии [20], титана [21, 22], кобальта [23, 24], ванадия [25—27], никеля [28]. Во всех случаях параллельно решался вопрос об устранении контакта растворов с кислородом воздуха (использование инертного газа в замкнутом пространстве и т. п.).

Для материалов, содержащих два элемента переменной валентности,

на первый план выдвигается проблема предотвращения окислительно-восстановительного взаимодействия между ионами при растворении в кислоте. В работе [29] описана методика определения Fe (II) и Co (III) при совместном присутствии. Растворение феррита кобальта в кислоте приводит к взаимодействию ионов Fe (II) и Co (III), вероятность которого определяется соотношением окислительно-восстановительных потенциалов систем Fe(III)/Fe(II) и Co(III)/Co(II). Снижая разность потенциалов указанных систем, можно снизить и вероятность взаимодействия ионов Fe(II) и Co(III).

Авторы [29] исследовали возможность изменения окислительно-восстановительного потенциала систем как при растворении в различных кислотах, так и при введении реагентов, образующих прочные комплексы с ионами Fe(II) и Co(II) в сильнокислой среде. Наиболее удобным для определения Fe(II) в ферритах кобальта в присутствии Co(III) оказалось применение фосфорной кислоты в сочетании с восстановителем — щавелевой кислотой. В этих условиях щавелевая кислота является для иона Co(III) более энергичным восстановителем, чем ион Fe(II), и взаимодействие Co(III) и Fe(II) в присутствии такого восстановителя полностью подавляется. После растворения навески феррита в смеси фосфорной и щавелевой кислот в замкнутом сосуде в атмосфере углекислого газа определение Fe(II) ведут стандартным способом — добавлением необходимого количества 12 н. р. серной кислоты и титрованием 0,03 н. р. сернокислого церия с использованием в качестве индикатора ферроина [30].

Непосредственное определение Co(III) в присутствии Fe(II) иона не представляется возможным. Однако содержание Co(III) можно найти косвенным путем — сопоставлением результатов определения Fe(II) в двух случаях: в смеси фосфорной и щавелевой кислот, где взаимодействие ионов Fe(II) и Co(III) предотвращено, и в соляной кислоте, где, как установили авторы [29], имеет место полное количественное взаимодействие ионов Co(III) и Fe(II).

Проверка методики определения Fe(II) и Co(III) как на искусственно приготовленных смесях феррита кобальта с окисью кобальта, так и на серии порошков феррита кобальта, обожженных на воздухе и в кислороде и подвергавшихся различным термообработкам, показала удовлетворительную точность и воспроизводимость результатов.

При распространении в кислотах материалов, содержащих феррит марганца, взаимодействуют ионы марганца и железа по схеме $Fe^{2+} + Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$ из-за большой разницы окислительно-восстановительных потенциалов систем Mn^{3+}/Mn^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} (1,51 и 0,77 В соответственно), так что в растворе можно определить только избыток одного из ионов. Методика анализа ионов марганца и железа предложена в работе [31]. Она сходна с методикой анализа разновалентных кобальта и железа. Так, в [31—33] показано, что при растворении феррита в смеси ортофосфорной и щавелевой кислот ионы Mn(III) селективно восстанавливаются, а ионы Fe(II) сохраняются в растворе и могут быть определены титриметрически после разрушения избытка щавелевой кислоты.

В этой системе возможно и прямое определение Mn(III) в присутствии Fe(II). Для этого в растворитель (фосфорную кислоту) вводится окислитель — хлорная кислота, которая избирательно окисляет ионы Fe^{2+} при нагревании в сильнокислой среде. Правда, в этом случае необходимо провести трудоемкие предварительные операции [31].

Более доступен и для этой системы косвенный метод определения Mn(III), который заключается в определении «активного» кислорода, т. е. кислорода, связанного с Mn(III), оставшимся после взаимодействия с ионами Fe(II), а затем в определении количества Mn(III), израсходованного на окисление ионов Fe(II).

Обзор ряда других методик определения валентного состояния ионов в шпинельных системах приведен в работе [34].

Физические методы определения валентного состояния имеют то преимущество, что не требуют разрушения образца. Так, например, валентное состояние ванадия определяют рентгеноспектральным методом по соотношению между химическим сдвигом линии ванадия K_β и шириной линии K_α. На диаграмме в координатах сдвиг линии K_β — ширина линии K_α выделяют области, отвечающие соединениям V (V), V (VI) и V (III) [25]. Разработка таких методов — важная задача современного физико-химического анализа.

Глава 2
СИНТЕЗ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ $Me_1—Me_2—Fe—O$

Оксиды Me_3O_4, где Me — ионы металла одного или нескольких сортов, часто кристаллизуются в шпинельной структуре.

Структура шпинели (природный минерал $MgAl_2O_4$) исследовалась многими авторами, подробно описана в целом ряде монографий и обзорных работ [35—37] и здесь рассматривается кратко.

Пространственная группа O_h^7 ($Fd\,3m$). Элементарная ячейка содержит 8 «формульных единиц» Me_3O_4 и характеризуется тремя параметрами: величиной ребра элементарной ячейки a (в зависимости от сорта ионов, входящих в структуру, меняется в пределах 0,8—0,9 нм), степенью обращенности и кислородным параметром.

Степень обращенности λ — параметр, характеризующий распределение ионов по кристаллографически неэквивалентным позициям в шпинельной структуре — тетраэдрическим и октаэдрическим. Для шпинели с двумя катионами разного сорта ($Me^I\,Me_2^{II}\,O_4$) это распределение можно записать в виде

$$Me^I_{1-\lambda}Me^{II}_{\lambda}\,[Me^I_{\lambda}Me^{II}_{2-\lambda}]\,O_4, \tag{2.1}$$

здесь и далее в квадратные скобки заключены ионы, занимающие октаэдрические позиции. Если в состав шпинели входят катионы трех сортов $Me^I_{c_1}Me^{II}_{c_2}Me^{III}_{3-c_1-c_2})O_4$, то распределение записывается с помощью двух параметров, λ_1 и λ_2:

$$Me^I_{c_1-\lambda_1}Me^{II}_{c_2-\lambda_2}Me^{III}_{1-c_1-c_2+\lambda_1+\lambda_2}\,[Me^I_{\lambda_1}Me^{II}_{\lambda_2}Me^{III}_{2-\lambda_1-\lambda_2}]\,O_4. \tag{2.2}$$

Параметры степени обращенности изменяются от 0 до 1.

Наконец кислородный параметр u характеризует смещение кислородных ионов из идеальных положений вследствие деформаций, вызываемых размещением в тетраэдрических (октаэдрических) положениях металлических ионов [35]. Для идеальной структуры $u=0{,}375$. В реальных шпинелях u меняется в интервале $0{,}375-0{,}395$.

2.1. СИСТЕМЫ Me—Ti—Fe—O (Me=Mg, Mn, Co, Ni)

2.1.1. Система Mg—Ti—Fe—O

Шпинельные соединения в четырехкомпонентной системе Mg—Ti—Fe—O показаны на рис. 2.1, *а*, где изображена часть концентрационного треугольника с вершинами $3MgO+\frac{1}{2}O_2$, $3TiO+\frac{1}{2}O_2$, Fe_3O_4. При таком способе построения все ионы металлов имеют один и тот же «вес» и шпинельные соединения легко могут быть найдены. Для остальных систем они показаны на рис. 2.2, 2.3.

Простейшим шпинельным соединением является магнетит Fe_3O_4. Дифракционными методами установлено [38, 39], что в тетраэдрических позициях решетки расположены ионы Fe^{3+}, а в октаэдрических статистически распределены ионы двух- и трехвалентного железа $Fe^{3+}[Fe^{2+}F^{3+}]O_4$.

При 120 К и ниже имеет место упорядочение разновалентных ионов [40]. При высоких температурах найдены значительные отклонения от стехиометрического состава ($Fe_3O_{4+\gamma}$). Низкокислородная граница магнетитового поля отвечает $\gamma=0$ [41, 42], а высококислородная ($\gamma>0$), например, при 1500° С и давлении кислорода $16\cdot10^5$ Па отвечает растворению 40 мас.% Fe_2O_3 в Fe_3O_4. Анализ среднеквадратичных статистических искажений в отдельных подрешетках $Fe_3O_{4+\gamma}$ показал, что основным видом точечных дефектов являются катионные вакансии [43]. Кислородный параметр $u=0{,}380\pm0{,}001$.

Магниевый феррит $MgFe_2O_4$ — более сложная шпинель [44]. Степень обращенности меняется с температурой закалки [44, 45]. Так, для образцов, закаленных от 1200° С и медленно охлажденных от этой температуры, степень обращенности λ в $Fe^{3+}_{\lambda}Mg^{2+}_{1-\lambda}[Mg^{2+}_{\lambda}Fe^{3+}_{2-\lambda}]O_4$ меняется от 0,78 до значения, близкого к единице. С изменением степени обращенности меняется и параметр кристаллической решетки [44]. С этим и связан большой разброс экспериментальных значений *а* (0,836—0,840 нм), найденный разными авторами [44, 46].

Другое объяснение такого разброса — растворение окиси магния в феррите [47]. В области существования однофазной структуры при повышенных температурах возможно образование анионных вакансий в кислородной подрешетке [48]. Кислородный параметр $u=0{,}381\pm0{,}001$ [49].

Ортотитанат железа Fe_2TiO_4 известен в природе как минерал ульвошпинель. Ионы титана в этом соединении четырехвалентны, а ионы железа двухвалентны ("4—2" шпинель) [50]. Рентгенографическими [51], нейтронографическими [52] и магнитными измерениями [53] установлено, что Fe_2TiO_4 имеет структуру, близкую к обращенной: $[Fe^{3+}Fe^{2+}Ti^{4+}]O_4$. Так, в работе [54] найдено, что степень обращенности $\lambda=0{,}92\pm0{,}01$, а кислородный параметр $u=0{,}386\pm0{,}001$. Правда, исследованные образцы не были однофазными и в зависимости от температуры обжига содержали небольшие количества фаз FeO или $FeTiO_3$.

Исследуя монокристаллы ортотитаната железа, автор [55] обнаружил уменьшение намагниченности насыщения, увеличение коэрцитивной силы при температурах ниже 115 К в сильных магнитных полях. Эти эффекты сопровождаются некубическим искажением кристаллической решетки и

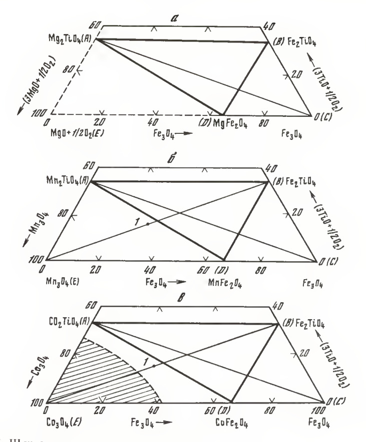


Рис. 2.1. Шпинельные сооединения в системах
а — Mg—Ti—Fe—O, *б* — Mn—Ti—Fe—O, *в* — Co—Ti—Fe—O

связываются с увеличением кристаллографической анизотропии при низких температурах.

Авторы [52] провели измерения магнитных свойств на однофазных поликристаллических образцах Fe_2TiO_4. Принимая во внимание исследование Ишикавы [55], они пришли к выводу, что наблюдаемые намагниченность насыщения, вид мессбауэровских спектров, магнитная восприимчивость образцов получают объяснение с учетом орбитального вклада ионов Fe^{2+}, расположенных в октаэдрических узлах, в магнитный момент и кристаллографическую анизотропию. Исследования эффекта Мессбауэра на монокристаллах Fe_2TiO_4 также подтверждают эти выводы [56].

Ортотитанат магния Mg_2TiO_4 — обращенная "4—2" шпинель ($Mg^{2+}[Mg^{2+}\ Ti^{4+}]\ O_4$) с длиной ребра элементарной ячейки 0,8445 нм. Кислородный параметр $u=0{,}390$ [51]. Закалкой образцов Mg_2TiO_4 от 600—1500° С установлено, что параметр кристаллической решетки и распределение катионов по узлам во всем интервале температур в пределах ошибок измерений остаются постоянными [57]. Однофазная шпинель Mg_2TiO_4, полученная обжигом смеси ($2MgO+TiO_2$) на воздухе при

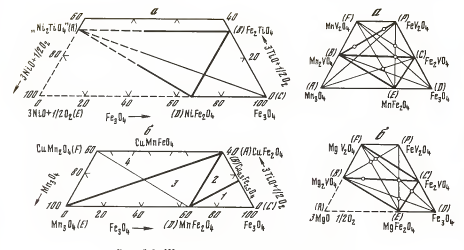


Рис. 2.2. Шпииельные соедииеиия в системах
а — Ni—Ti—Fe—O, *б* — Cu—Mn—Fe—O

Рис. 2.3. Шпииельиые соедииеиия в системах
а — Mn—V—Fe—O, *б* — Mg—V—Fe—O

1300° С и подвергнутая длительному низкотемпературному отжигу (80 дней) при 480° С, переходит в тетрагональную решетку с параметрами $a=0{,}8455$, $c=0{,}8412$ нм. В качестве дополнительной присутствовала фаза $MgTiO_3$ [58]. Не исключено, что тетрагональное искажение сопровождается упорядочением в узлах решетки.

Твердые растворы ортотитаната магния с магниевым ферритом $(Mg_2TiO_4)_c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}$ исследованы в работах [37, 59]. Установлена неограниченная растворимость компонентов. Образцы, медленно охлажденные в кислороде и закаленные с 1200° С в воде, по данным химического анализа не содержали двухвалентного железа. Измерены магнитные моменты, температуры Кюри, параметры кристаллической решетки во всем интервале концентраций. Увеличение параметра кристаллической решетки с ростом концентрации ортотитаната магния в растворе связано с переходом ионов Mg^{2+} в тетраэдрические узлы. Значения магнитных моментов насыщения показывают, что ионы трехвалентного железа размещаются поровну между октаэдрическими и тетраэдрическими узлами, а зависимость от температуры в распределении ионов Fe^{3+} с увеличением концентрации ортотитаната магния становится менее значительной.

Из измеренных интенсивностей рентгеновских дифракционных линий [59] распределение катионов по узлам решетки имеет вид

$$Mg^{2+}_{\lambda}Fe^{3+}_{1-\lambda}[Mg^{2+}_{1+c-\lambda}Fe^{3+}_{1-2c+\lambda}Ti^{4+}_{c}]\,O_4, \tag{2.3}$$

где $\lambda=0{,}81c+0{,}19$. Автор [37] по магнитным измерениям дает близкое к (2.3) распределение

$$Mg^{2+}_{c}Fe^{3+}_{1-c}[Mg^{2+}Fe^{3+}_{1-c}Ti^{4+}_{c}]\,O_4, \tag{2.4}$$

иными словами, распределение катионов по подрешеткам, характерное для компонентов, сохраняется и в твердых растворах. В случае (2.4) чистому

ферриту магния отвечает полностью обращенная структура, что, особенно для закаленных образцов, не всегда верно.

Исследованию кристаллохимии, физико-химических свойств твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ посвящены работы [60, 61]. Найдена полная взаимная растворимость компонентов. По данным одних авторов [60], параметр кристаллической решетки с составом меняется линейно во всем интервале концентраций, по данным других [61], в интервале составов $0 \leqslant c \leqslant 0{,}2$ и $0{,}8 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ имеет место некоторое отклонение от линейного хода. Это отклонение связывают с особенностями распределения ионов по узлам кристаллической решетки, относительно которого высказано несколько вариантов.

С учетом линейной зависимости параметра кристаллической решетки распределение катионов по узлам характеризуется аддитивным изменением с составом [62]

$$Fe^{3+}_{1-c}Fe^{2+}_{c}\,[Fe^{3+}_{1-c}Fe^{2+}_{c}Ti^{4+}_{c}]\,O_4. \qquad (2.5)$$

Неель с сотрудниками [63], принимая во внимание энергию предпочтения ионов Fe^{2+} к октаэдрическим узлам, предложил другой вариант:

$$Fe^{3+}\,[Fe^{2+}_{1+c}Fe^{3+}_{1-2c}Ti^{4+}_{c}]\,O_4 \quad \text{для } c \leqslant 0{,}5, \qquad (2.6)$$

$$Fe^{3+}_{2-2c}Fe^{2+}_{2c-1}\,[Fe^{2+}_{2-c}Ti^{4+}_{c}]\,O_4 \quad \text{для } c \geqslant 0{,}5$$

Однако такое распределение не подтверждается магнитными измерениями [61]. Для интерпретации концентрационной зависимости магнитного момента насыщения $n_B(c)$ авторы [61] используют модель распределения, постулированную в работе [64], согласно которой в области составов $0{,}2 \leqslant c \leqslant 0{,}8$ обе подрешетки занимаются ионами железа разной валентности. Найденная зависимость $n_B(c)$ приводит к следующему варианту катионного распределения:

$$Fe^{3+}\,[Fe^{3+}_{1-2c}Fe^{2+}_{1-c}Ti^{4+}_{c}]\,O_4 \quad \text{для } 0 \leqslant c \leqslant 0{,}2,$$

$$Fe^{3+}_{1,2-c}Fe^{2+}_{c-0,2}\,[Fe^{3+}_{0,8-c}Fe^{2+}_{1,2}Ti^{4+}_{c}]\,O_4 \quad \text{для } 0{,}2 \leqslant c \leqslant 0{,}8,$$

$$Fe^{3+}_{2-2c}Fe^{2+}_{2c-1}\,[Fe^{2+}_{2-c}Ti^{4+}_{c}]\,O_4 \quad \text{для } 0{,}8 \leqslant c \leqslant 1{,}0. \qquad (2.7)$$

В подтверждение распределения (2.7) авторы приводят данные измерений электросопротивления и параметра кристаллической решетки твердых растворов.

Можно заключить, что распределение катионов в серии твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ близко к аддитивному из распределений составляющих компонентов: распределения, отображаемые формулами (2.5) и (2.7), разнятся незначительно. Распределение же (2.6) менее вероятно.

Феррит магния с магнетитом образует непрерывный ряд твердых растворов [46, 65]. Параметры их кристаллической решетки во всем интервале концентраций остаются практически постоянными, так как компоненты этих растворов имеют близкие значения параметров решетки, а отклонение от правила аддитивности не найдено. Однако при высоких температурах такое отклонение имеет место [65]. Образцы $(MgFe_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ получались обжигом при 1400° С в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода и закаливались в воду. Зависимость $a(c)$ имела нелинейный характер. Полагая при этой температуре распределение ионов в твердых растворах близким к статистическому [66, 67], авторы [65] заключают, что

Таблица 1

Условия синтеза шпинельных соединений и их твердых растворов в системе Mg—Ti—Fe—O

Система	Исходные компоненты	Атмосфера обжига	Режим обжига		Режим охлаждения	Состав (значение c)	Параметр решетки, нм
			T, °C	t, ч			
Mg_2TiO_4	MgO, TiO_2	Воздух	1400	20	Медленное охлаждение	—	0,8445
Fe_2TiO_4	(Fe_2O_3+Fe), TiO_2	$67\% CO+$ $+33\% CO_2$	800 1100	4 24	Закалка в воду	—	0,8535
$MgFe_2O_4$	MgO, Fe_2O_3	Воздух	1200	20	Медленное охлаждение	—	0,8380
Fe_3O_4	FeC_2O_4	CO_2	200 600	3 3	То же	—	0,8395
$(Mg_2TiO_4)_c\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$	MgO, TiO_2, Fe_2O_3	Воздух	1100 1300	6 20	»	0,2 0,4 0,6 0,8	0,8406 0,8416 0,8429 0,8438
$(Mg_2TiO_4)_c\times$ $\times(Fe_3O_4)_{1-c}$	Mg_2TiO_4, Fe_3O_4	CO_2	1300	28	Закалка в воду	0,2 0,33 0,6 0,8	0,8415 0,8430 0,8437 0,8441
$(Fe_2TiO_4)_c\times$ $\times(Mg_2TiO_4)_{1-c}$	MgO, TiO_2, (Fe_2O_3+Fe)	$70\% CO+$ $+30\% CO_2$ $88\% CO+$ $+12\% CO_2$	800 1200	4 24	То же	0,2 0,4 0,6 0,8	0,8463 0,8483 0,8500 0,8515
$(Fe_2TiO_4)_c\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$	MgO, TiO_2, (Fe_2O_3+Fe)	Аргон	1200	30	Медленное охлаждение	0,2 0,4 0,5 0,6 0,8	0,8410 0,8444 0,8455 0,8471 0,8504
$(Fe_2TiO_4)_c\times$ $\times(Fe_3O_4)_{1-c}$	Fe_2TiO_4, Fe_3O_4	CO_2	1150	24	Закалка в воду	0,1 0,2 0,3 0,4 0,6 0,8	0,8408 0,8418 0,8435 0,8449 0,8477 0,8513

наблюдаемые изменения параметра решетки связаны не с изменением степени обращенности, а с изменением дефектности кристаллической структуры.

В этой системе нами синтезированы твердые растворы в следующих квазибинарных разрезах: $(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(Mg_2TiO_4)_{1-c}$; $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$; $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.1, *а*). Условия их синтеза приведены в табл. 1. На рентгенограммах, снятых со всех составов (см. табл. 1), присутствовали только линии, отвечающие кристаллической решетке со шпинельной структурой. Металлографический анализ ряда образцов подтвердил их однофазность. Следовательно, во всех системах образуются непрерывные ряды твердых растворов [68—72].

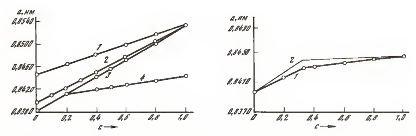


Рис. 2.4. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1 — $(Fe_2TiO_4)_c(Mg_2TiO_4)_{1-c}$, *2* — $(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *3* — $(Fe_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *4* — $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$

Рис. 2.5. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

1 — эксперимент, *2* — расчет по $\triangle$ $(ABD+BDC)$

Изменение параметров кристаллической решетки от концентрации твердых растворов представлено на рис. 2.4, 2.5. Параметры решетки чистых компонентов хорошо согласуются с литературными данными [37, 51]. Для твердых растворов от их состава найдено линейное изменение параметра решетки. В системе $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ эта линейность сохраняется в интервале составов $0{,}2 \leqslant c \leqslant 1{,}0$. В области же, богатой магниевым ферритом $0 \leqslant c \leqslant 0{,}2$, как и следовало ожидать [44, 59], в зависимости от скорости охлаждения наблюдаются разные значения параметра кристаллической решетки. Они расположены несколько ниже продолжения прямой к оси ординат (см. рис. 2.4, *4*).

Исключением является система $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, где найдено заметное отклонение от правила аддитивности (см. рис. 2.5, *1*). Концентрационную зависимость параметра решетки можно представить двумя линейными участками. Первый линейный участок лежит в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}33$, где параметр меняется от 0,8395 нм ($c=0$) до 0,8430 нм ($c=0{,}33$). Второй линейный участок имеет место в интервале концентраций $0{,}33 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ где параметр меняется в пределах 0,8430—0,8445 нм,

Рентгенографический анализ образцов после предварительного обжига показал, что в продуктах обжига наряду со шпинельной фазой содержится некоторое количество фазы $MeTiO_3$ ($Me = Mg + Fe$) с ромбоэдрической структурой. После окончательного обжига линии этой фазы на рентгенограммах отсутствовали. Следовательно, взаимодействие между оксидами MeO и двуоксидом титана осуществляется с образованием в качестве промежуточных продуктов метатитанатов магния и железа по реакции

$$MeO + TiO_2 = MeTiO_3, \qquad (2.8)$$

которые при дальнейшем взаимодействии с оксидами образуют шпинельные фазы

$$MeO + MeTiO_3 = Me_2TiO_4. \qquad (2.9)$$

Таким образом, кинетические факторы реакций взаимодействия здесь таковы, что максимальное уменьшение термодинамического потенциала

системы достигается не сразу, а через образование промежуточных продуктов реакций. Такое положеиие, вероятно, широко распространено при твердофазных взаимодействиях. На это обстоятельство обращеио внимаиие в работе [1]. Присутствие второй фазы ($MeTiO_3$) после предварительного обжига имело место и при синтезе твердых растворов. В этом случае параметр кристаллической решетки шпинельиой фазы, как правило, отличался от значеиий, соответствующих лииейному закону, характерному для однофазных образцов. Последиее является следствием различия в скоростях образования шпииельиых оксидов. Величину параметра кристаллической решетки, следовательио, можно использовать для характеристики степеии однофазности и состава сиитезированных твердых растворов.

2.1.2. Система Mn—Ti—Fe—O

Шпииельные соединеиия в этой системе показаны на рис. 2.1, *б*. Так как соедииение $FeMn_2O_4$ выше 800° С неустойчиво [73], на рисунке оио не показано.

В литературе имеются сведеиия о структуре и свойствах ортотитаиата (Mn_2TiO_4), феррита ($MnFe_2O_4$) марганца, гаусманита Mn_3O_4, твердых растворов $Mn_3O_4 - Fe_3O_4$. Исследовался также эквимоляриый состав в серии растворов $Mn_2TiO_4 - MnFe_2O_4$.

Ортотитанат марганца впервые получен авторами [74] взаимодействием двуокиси титана с закисью маргаица. Авторы [75, 76] получали Mn_2TiO_4 спекаиием смесей карбоната марганца с аморфиой двуокисью титаиа в атмосфере водорода, иасыщенного парами воды при 25° С. При медлеииом охлаждении от 1100° С (10 град/ч) в атмосфере азота была получена тетрагоиальиая фаза β-Mn_2TiO_4 с параметрами решетки $a=0{,}8726\pm\pm0{,}0001$, $c=0{,}8567\pm0{,}0004$ им, $c/a=0{,}982$. По аиалогии с другими ортотитанатами появление тетрагоиально искажеииой решетки указывает иа сверхструктуру [58, 77], хотя достоверио установить ее в даниом случае не удалось [77].

При быстром охлаждении фиксируется фаза β-Mn_2TiO_4 со структурой шпинели, параметром $a=0{,}8679\pm0{,}0001$ им, кислородным параметром $u=0{,}381$ и распределением ионов, близким к обращениому:

$$Mn^{2+}[Mn^{2+}Ti^{4+}]O_4.$$

Диффереициальым термическим аиализом иайдено, что переход $\alpha\rightarrow\beta$ осуществляется при 770° С. Измереиие магнитиого момента насыщеиия β-Mn_2TiO_4 [75, 76, 78] указывает иа существоваиие слабого ферромагиитного взаимодействия, $n_B=0{,}5\ \mu_Б$. Температура Кюри $\theta=76$ К.

Феррит маргаица $MnFe_2O_4$ кристаллизуется в шпиниельиой структуре с параметрами $a=0{,}851$ им, $u=0{,}3846\pm0{,}0003$. Температура Кюри составляет 573 К. Дифракцией иейтронов показаио [79], что 80% тетраэдрических узлов заиято иоиами маргаица. Учитывая эти результаты и измереиие магиитиого момеита иасыщеиия, авторы [80, 81] предложили следующую модель для распределеиия иоиов в решетке:

$$Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{3+}_{0,2}Fe^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,6}]O_4. \qquad (2.10)$$

Определеиие количества иоиов Mn^{3+} химическим аиализом [82] показало величину гораздо меиьшую, чем это требуется формулой (2.10):

$$Mn^{2+}_{0,945}Mn^{3+}_{0,055}Fe^{2+}_{0,055}Fe^{3+}_{1,945}O_4. \qquad (2.11)$$

Однако использование прямых химических методов для определения концентрации разновалентных ионов в кристаллической решетке представляет значительные трудности. В данном случае, например, при растворении твердой фазы равновесие

$$Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftarrows Mn^{3+} + Fe^{2+} \qquad (2.12)$$

сильно сдвигается влево. Вследствие этого измеренные концентрации ионов могут отличаться от таковых в кристаллической решетке.

Из соотношения энергий стабилизации ионов кристаллическим полем [83] в октаэдрических узлах следует, что распределение (2.10) энергетически выгоднее на 9,5 ккал/моль, чем распределение

$$Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,8}]O_4. \qquad (2.13)$$

Рентгенографические исследования Миллера [84] также подтверждают относительную стабильность пары $[Mn^{3+}Fe^{2+}]$ в шпинелях. Высокие значения среднеквадратичных отклонений $(\bar{u}^2)$, наблюдавшиеся авторами работы [85], можно интерпретировать как результат динамических и статических ян-теллеровских искажений, вызываемых ионами Mn^{3+} в октаэдрической подрешетке. Наконец, измерения энергии активации электросопротивления показывают, что переходы $Fe^{3+} \to Fe^{2+}$ в марганцевом феррите более вероятны, чем переходы $Mn^{3+} \to Mn^{2+}$ [86]. Следовательно, равновесие (2.12) в октаэдрической подрешетке феррита марганца сдвигается вправо.

В ряде работ обсуждается вопрос о присутствии ионов Mn^{4+} [87, 88]. Однако исследование инфракрасных спектров поглощения показало, что во всем интервале области гомогенности феррит марганца является "2—3" шпинелью [89].

Изменение магнитного момента насыщения от 4,4 до 5,0 $\mu_Б$, обнаруженное многими авторами, свидетельствует о том, что в зависимости от условий термообработки валентное состояние ионов в феррите меняется [66, 79].

Кристаллическую структуру гаусманита (β-Mn_3O_4) удобно рассматривать как тетрагонально деформированную в направлении [001] шпинельную решетку. Параметры элементарной ячейки такой структуры: $a=0{,}814$, $c=0{,}942$ нм, $c/a=1{,}16$. Каждый ион металла, расположенный в октаэдрическом узле, окружен четырьмя равноудаленными ионами кислорода, находящимися в одной плоскости с рассматриваемым ионом, и двумя ионами кислорода, расположенными на нормали к этой плоскости. Расстояние этих последних от центрального катиона на 16% больше расстояния катион—анион в плоскости четырех ионов кислорода. Распределение катионов соответствует структуре нормальной шпинели: $Mn^{2+}[Mn^{3+}_2]O_4$ [90].

Вплоть до 1200° С даже в атмосфере кислорода гаусманит имеет строго стехиометрический состав, выше — начинает растворять MnO. При 1160—1170° С β-модификация переходит в γ-Mn_3O_4, имеющую кубическую структуру [91].

Каспер [90], исследовавший методом нейтронной дифракции магнитную структуру β-Mn_3O_4, показал, что вклад магнитной составляющей в интегральную интенсивность рефлексов хорошо согласуется с вычисленным для модели $Mn^{2+}[Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4$ с тригональным расположением спиновых моментов. Углы между направлениями спиновых моментов катионов, расположенных в октаэдрических узлах, равны 130°. В этом случае рассчитан-

ный магнитный момент $n_B = 1{,}6\mu_Б$ и находится в согласии с низкотемпературными магнитными измерениями.

Из твердых растворов наиболее полно изучена система Mn_3O_4—Fe_3O_4 [92]. Так, в частной системе $(Mn_3O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ [34] найдено, что до $c=0{,}5$ решетка сохраняет кубическую симметрию, а при $c>0{,}5$ переходит в тетрагональную с постоянно увеличивающимся отношением осей c/a от 1 до значения 1,16, характерного для чистого гаусманита. Наблюдается линейное изменение параметра (a, $V^{1/3}$) от состава раствора. Линейный характер параметра кристаллической решетки с составом имеет место и во второй частной системе $(MnFe_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ [92].

Для состава $Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$ авторы [93] предложили структурную формулу

$$Mn^{2+}_{0,5}Fe^{3+}_{0,5}[Mn^{3+}_{0,1}Fe^{2+}_{0,5}Fe^{3+}_{1,4}]O_4, \qquad (2.14)$$

для которой вычисленный по модели Нееля [94] магнитный момент согласуется с измеренным экспериментально ($4{,}37\mu_Б$). Аддитивный характер распределения (2.14) подтверждается и нейтронографическими измерениями этого состава [95]:

$$Mn_{0,54}Fe_{0,46}[Mn_{0,06}Fe_{1,94}]O_4. \qquad (2.15)$$

Авторами [95], кроме того, установлено упорядочение типа 1:1 в тетраэдрических узлах решетки твердого раствора $Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$, что предполагалось и в работе [93].

С участием ортотитанатов в этой системе исследован только один состав. Автор [36] изучал серию твердых растворов $Ni_{1,5-c}Mn_cFeTi_{0,5}O_4$ в интервале $0 \leqslant c \leqslant 1{,}5$. Состав при $c=0{,}5$ представлял собой твердый раствор марганцевого феррита с ортотитанатом марганца $(MnFe_2O_4)_{0,5}(Mn_2TiO_4)_{0,5}$. Образцы синтезировались прокаливанием смесей TiO_2, $MnCO_3$ и нитратов соответствующих металлов при 1200° С в атмосферах N_2, H_2, CO_2 разного состава. Для получения однофазных образцов требовалось варьировать парциальное давление кислорода в газовой фазе. Параметр кристаллической решетки монотонно увеличивался от 0,8375 нм для состава $Ni_{1,3}Mn_{0,2}FeTi_{0,5}O_4$ до 0,8602 нм для состава $Mn_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$.

Нами синтезированы твердые растворы в следующих квазибинарных системах: $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$; $(Mn_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$; $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$; $(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ [96—99]. Условия их синтеза (парциальное давление кислорода, режимы термообработки, закалки) приведены в табл. 2, из которой видно, что для разных квазибинарных систем парциальное давление кислорода существенно меняется. Увеличение P_{O_2} в атмосфере обжига по сравнению с указанным в таблице приводило к образованию более окисленной по сравнению со шпинельной фазы (Me_2O_3), а при меньших давлениях кислорода в качестве самостоятельных наблюдались менее окисленные фазы ($MeTiO_3$, Fe). При давлениях же P_{O_2}, показанных в таблице, получены однофазные шпинельные твердые растворы во всем интервале концентраций для всех перечисленных выше квазибинарных систем. Об однофазности продуктов обжига судили как по рентгенографическим данным, так и с помощью дополнительного обжига: после размола и перепрессования продуктов обжига проводили еще один 8—10-часовой обжиг в тех же условиях. Отсутствие изменения параметра кристаллической решетки после дополнительной термообработки свидетельствовало о полном израсходова-

Таблица 2

Условия синтеза шпинельных твердых растворов в системе Mn—Ti—Fe—O

Система	Исходные компоненты	Режим термообработки		
		I		
		T, °C	t, ч	Атмосфера
$(Mn_2TiO_4)_c\times$ $\times(Mn_3O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, TiO_2, Mn_3O_4	300	2	Воздух
		—	—	—
		600	2	50% CO + 50% CO_2
$(Mn_2TiO_4)_c\times$ $\times(Fe_2TiO_4)_{1-c}$	Fe_2O_3, TiO_2, Mn_2TiO_4, Fe_2TiO_4	800	4	70% CO + 30% CO_2
		—	—	—
$(Mn_2TiO_4)_c\times$ $\times(Fe_3O_4)_{1-c}$	FeC_2O_4, Mn_2TiO_4, Fe_3O_4	300	2	CO_2
		—	—	—
$(Mn_2TiO_4)_c\times$ $\times(MnFe_2O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, Fe_2O_3, TiO_2			
		—	—	—
$(Fe_2TiO_4)_c\times$ $\times(MnFe_2O_4)_{1-c}$	Fe_2TiO_4, $MnFe_2O_4$	—	—	—
		900	6	50% CO + 50% CO_2
$(Fe_2TiO_4)_c\times$ $\times(Mn_3O_4)_{1-c}$	Fe_2TiO_4, Mn_3O_4, (Fe_2O_3+Fe), TiO_2	—	—	—
		—	—	—

Примечание. I — предварительный обжиг, II — окончательный обжиг.

нии реагентов еще до последнего отжига, и эти условия принимались для синтеза образцов как окончательные.

Как и в предыдущей системе, в фазовых составляющих на промежуточных стадиях обжига присутствовали метатитанаты $MeTiO_3$ ($Me = Mn + Fe$).

Изменение параметров кристаллических решеток твердых растворов от их состава для перечисленных квазибинарных систем представлено на рис. 2.6—2.9. В системе $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$ (рис. 2.6) параметры решетки чистых ортотитанатов Fe_2TiO_4 и Mn_2TiO_4 равны соответственно $0{,}8535\pm0{,}0003$ и $0{,}8679\pm0{,}0003$ нм и находятся в согласии с литературными

Режим термообработки			Состав (значение c)	Параметр решетки, им	
II					
T, °C	t, ч	Атмосфера		a	c
1100	10	Воздух	0	0,8144	0,9442
			0,20	0,8256	0,9360
1200	20	CO_2	0,40	0,8360	0,9075
			0,60	0,8504	0,8887
			0,80	0,8632	—
1100	20	$50\% CO + 50\% CO_2$	1,0	0,8679	—
1000	20	$88\% CO + 12\% CO_2$	0	0,8535	—
			0,20	0,8564	—
			0,30	0,8576	—
1100	20	$88\% CO + 12\% CO_2$	0,40	0,8591	—
			0,60	0,8619	—
			0,80	0,8650	—
600	3	CO_2	0	0,8395	—
			0,20	0,8472	—
			0,30	0,8498	
1200	20	CO_2	0,40	0,8537	—
			0,60	0,8586	—
			0,80	0,8637	—
			0	0,8515	—
			0,10	0,8530	—
1200	20	CO_2	0,20	0,8551	—
			0,35	0,8573	—
			0,50	0,8598	—
			0,80	0,8648	—
1100	20	CO_2	0,20	0,8344	0,8997
			0,40	0,8585	—
1100	20	CO_2	0,60	0,8577	—
		$10\% CO + 90\% CO_2$	0,80	0,8567	—
1200	20	CO_2	0,20	0,8511	—
			0,40	0,8512	—
			0,60	0,8515	—
1200	20	$6\% CO + 94\% CO_2$	0,70	0,8521	—
			0,80	0,8527	—

данными [76, 87]. Как видно на рисунке, твердым растворам ортотитанатов железа и марганца свойственна линейная зависимость параметра кристаллической решетки от состава.

В системе $(Fe_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ наблюдается незначительное отрицательное отклонение (в области средних концентраций) от линейной зависимости $a(c)$. Параметр кристаллической решетки марганцевого феррита составлял $0{,}8515 \pm 0{,}0003$ нм (см. рис. 2.6).

Аддитивный характер изменения параметра кристаллической решетки наблюдается в системе твердых растворов ортотитаната марганца с ферри-

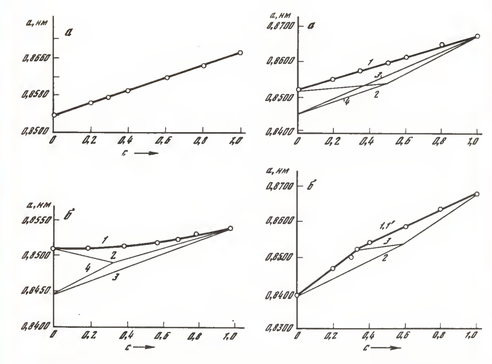


Рис. 2.6. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

а — $(MgTiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$, *б*: *1* — $(Fe_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ (эксперимент), *2* — расчет по $\triangle$ $(ABC+ADC)$, *3* — расчет по $\triangle$ BCD, *4* — расчет по $\triangle$ ACE

Рис. 2.7. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

а: *1* — $(Mn_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ (эксперимент), *2* — расчет по $\triangle$ $(ABE+BED)$, *3* — расчет по $\triangle$ ACE, *4* — расчет по $\triangle$ BEC; *б*: *1* — $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ (эксперимент) и расчет по $\triangle$ $(ABD+BDC)$, *2* — расчет по $\triangle$ $(BEC+ABE)$, *3* — расчет по $\triangle$ BED

том марганца (см. рис. 2.7, *а*).

В системе $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.7, *б*) имеет место существенное отклонение от линейного хода. Зависимость $a(c)$ в этом случае можно представить двумя линейными участками: первый охватывает интервал концентраций $0 \leqslant c \leqslant 1/3$, где параметр решетки меняется в пределах 0,8395 + 0,8525 нм, второй имеет место в интервале $1/3 \leqslant c \leqslant 1{,}0$, где параметр решетки меняется от 0,8525 до 0,8679 нм.

Изменение параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ представлено на рис. 2.8, *а*, *б*. Здесь в области составов $0 \leqslant c \leqslant 0{,}4$ сохраняется тетрагональная, свойственная гаусманиту решетка с постоянно уменьшающимся отношением осей от $c/a = 1{,}159$ (чистый гаусманит) до 1,0 (при $c = 0{,}4$). В интервале же составов $0{,}4 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ стабильной является решетка с кубической структурой (см. рис. 2.8, *а*). На рис. 2.8, *б* по оси ординат отложена величина $V^{1/3} = (a^2c)^{1/3}$ для интервала составов с тетрагональной структурой и значения «а» для интервала составов с кубической структурой. Концентрационная

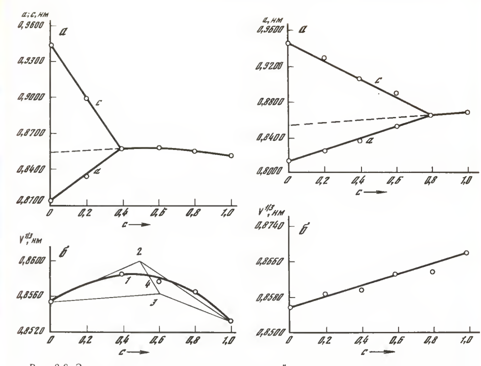


Рис. 2.8. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

а — $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ *б*: *1* — эксперимент, *2* — расчет по △ $(ABD+ADE)$, *3* — расчет по △ $(ACE+ABC)$, *4* — расчет по △ ADC

Рис. 2.9. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ (*а*, *б*)

зависимость «среднего» параметра кристаллической решетки имеет экстремальный характер с максимумом вблизи $c=0{,}5$.

Результаты для системы $(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ представлены на рис. 2.9, *а*, *б*. Здесь решетка с тетрагональной структурой сохраняется в интервале составов $0 \leqslant c \leqslant 0{,}8$ с постепенно уменьшающимся отношением осей от $c/a=1{,}159$ $(c=0)$ до $c/a=1{,}0$ $(c=0{,}8)$. В интервале же составов $0{,}8 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ стабильной является решетка с кубической структурой (см. рис. 2.9, *а*). Изменение величины «среднего» параметра решетки $V^{1/3}$ от концентрации растворов происходит практически по линейному закону (см. рис. 2.9, *б*).

Тетрагональные искажения кристаллической структуры, найденные в растворах с участием гаусманита, связаны с присутствием в решетке ионов трехвалентного марганца. Электронные орбиты этих ионов, помещенных в октаэдрическое окружение ионов кислорода, с понижением симметрии структуры становятся более устойчивыми [100]. По этой причине гаусманит и обладает стабильной тетрагональной решеткой [73, 101].

Однако образование тетрагональной фазы в твердых растворах с гаусманитом наблюдалось при различном его содержании: в твердых растворах $(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ тетрагональная фаза появляется значительно раньше

($c=0{,}8$), чем в твердых растворах $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ ($c=0{,}4$). Это связано с природой второго компонента. Следует иметь в виду, что чистый ортотнтанат марганца в отличие от ортотитаната железа в определенных условиях имеет тетрагональную модификацию α-Mn_2TiO_4 [76].

Кроме того, появление тетрагональной фазы в системе $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ прн значительно больших концентрацнях гаусманита обусловлено кристаллохнмическими особенностямн этих растворов (см. гл. 4).

2.1.3. Система Co—Ti—Fe—O

Шпинельные соединения н их твердые растворы представлены на рис. 2.1, *в*. Условия образовання н структуру Co_2TiO_4 детально исследовалн Шмальцрнд [102], Финк [103] н ряд другнх авторов [104—106]. Установлено, что однофазная шпннель получается из смеси окислов CoO и TiO_2 на воздухе при 1200—1300° C за 20—30 ч. Параметр кристаллической решетки $a=0{,}8445$ нм [104], распределение ионов по узлам отвечает обращенному $Co^{2+}[Co^{2+}Ti^{4+}]O_4$ [105, 106]. Температура Кюри составляет 55 К [105].

Система твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c\,(CoFe_2O_4)_{1-c}$ нсследовалась в работе [37]. Однофазные образцы синтезировались из оксидов Fe_2O_3, TiO_2, CoO (в виде $CoCO_3$) при 1200° C в теченне 4 ч в атмосфере кнслорода. Двухвалентное железо по данным химического анализа в этих условнях отсутствовало. Параметры кристаллнческой решетки с составом менялись по нелинейному закону: элементарная ячейка расширена по сравнению с аддитнвной для всех составов.

Магнитные моменты уменьшались по закону, блнзкому к линейному. Различие в параметрах решетки, магнитных моментах насыщения и температурах Кюри для медленно охлажденных и закаленных образцов невелико. Из-за блнзости рассеивающих способностей всех трех ионов решить вопрос о распределении катионов автору не удалось. По аналогии с твердыми растворами $(Mg_2TiO_4)_c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}$ Бляссе принял, что распределение н в этой снстеме близко к аддитивному: $Co_cFe_{1-c}[CoFe_{1-c}Ti_c]O_4$. В этом предположении вычисленный по моделн Нееля магнитный момент составил:

$$n_B=3{,}75-3{,}6c, \qquad (2.16)$$

если считать g-факторы для октаэдрическнх и тетраэдрическнх ионов Co^{2+} равными 2,5 и 2,4 соответственно. Экспериментальная зависнмость $n_B(c)$ не протнворечила этому уравнению.

Снстема $(Co_3O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ исследовалась рядом авторов [107, 108]. Составу $c=1/3$ отвечает нндивидуальное химическое соеднненне $CoFe_2O_4$.

Co_3O_4 крнсталлизуется в шпннельной структуре с параметром кристаллнческой решеткн 0,808—0,809 нм [109]. Нейтронографически Рот [110] установил, что распределенне близко к нормальному: $Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$. Ннже 40 К Co_3O_4 переходит в упорядоченное антнферромагнитное состояние. Прн ннзкнх температурах растворяет избыточное количество кислорода. К 800° C достигается практнчески стехиометрический состав (полностью теряется избыточный кислород) [111].

Многочисленными исследованиями фазовых равновесий в снстеме Co—Fe—O установлены условия сннтеза и структурные характеристнки шпинельных твердых растворов. Найдена полная взаимная растворимость

компонентов Co_3O_4—Fe_3O_4. Подробная сводка работ приведена в монографии Ю. Д. Третьякова [2]. Мы отметим лишь отдельные аспекты, необходимые для дальнейшего изложения.

Так, рядом авторов установлено [107, 108], что низкокислородная граница шпинельного поля, как и для чистого магнетита, для всей серии растворов близка к стехиометрическому составу. Высококислородная граница, наиболее широкая для магнетита, постепенно сужается и при переходе к $CoFe_2O_4$ в ряду Fe_3O_4—$CoFe_2O_4$ приближается к стехиометрическому составу. Такая ситуация сохраняется и при замещении железа на кобальт в ряду $CoFe_2O_4$—Co_3O_4 [107, 108]. Параметр кристаллической решетки, отнесенный к образцам на низкокислородной границе растворов Fe_3O_4—Co_3O_4, подчиняется аддитивному закону [107]. Для образцов же, относящихся к высококислородной границе, изменение параметра решетки с составом имеет сложный характер и зависит от температуры обжига и парциального давления кислорода [112].

О распределении катионов по узлам кристаллической решетки в этой системе имеется набор экспериментальных данных [113]. Для кобальтового феррита, как правило, принималась обращенная структура $Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Однако точность дифракционных измерений, как упоминалось, невелика. Интерпретация магнитного момента насыщения на основе модели Нееля наталкивается на трудность — необходимость обоснования подходящего значения g-фактора ионов кобальта и также не дает однозначного ответа. С целью уточнения проведены структурные исследования феррита кобальта с помощью эффекта Мессбауэра [114, 115] и дифракции нейтронов [116]. В обеих работах получились близкие результаты, свидетельствующие о том, что кобальтовый феррит является лишь частично обращенным. Так, для закаленных от 1200° С образцов распределение имеет вид [114, 115].

$$Co_{0,24\pm0,02}Fe_{0,76\pm0,02}[Co_{0,76\pm0,02}Fe_{1,24\pm0,02}]\,O_4. \tag{2.17}$$

Для g-фактора иона кобальта получено: $g_{Co^{2+}(A)}=g_{Co^{2+}(B)}=3$, т. е. ионы кобальта, расположенные как в тетраэдрических (A), так и в октаэдрических (B) узлах, находятся в высшем спиновом состоянии. Аналогичные результаты найдены одновременно и с помощью дифракции нейтронов [116].

В твердых растворах $CoFe_2O_4$—Fe_3O_4 и $CoFe_2O_4$—Co_3O_4 распределение ионов по узлам кристаллической решетки, согласно магнитным измерениям [117, 118], близко к аддитивному.

Особенность синтеза феррошпинелей и их твердых растворов в этой системе заключается в большом различии (на несколько порядков) равновесных давлений кислорода при диссоциации отдельных компонентов твердых растворов. Так, равновесное давление кислорода при диссоциации Co_3O_4 при 1200° С составляет $20\cdot10^5$ Па, а аналогичная величина для ортотитаната железа, например, лежит в районе 10^{-5} Па (для той же температуры). В реакциях шпинелеобразования, следовательно, существенную роль играют окислительно-восстановительные процессы с участием газовой фазы. Это создавало дополнительные затруднения в выборе атмосферы (парциального давления кислорода) обжига для получения однофазных образцов [119—122].

Нами синтезированы твердые растворы в системах $(Fe_2TiO_4)_c\times\times(Co_2TiO_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$; $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$; $(Co_3O_4)_c(Co_2TiO_4)_{1-c}$; $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.1, *в*). Условия их синтеза, режимы термообработки, состав газовой

Таблица 3

Условия синтеза шпинельных твердых растворов в системе Co—Ti—Fe—O

Система	Исходные компоненты	Атмосфера обжига
$(Co_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$	CoO (в виде Co_2O_3), (Fe_2O_3+Fe), TiO_2	80%CO+20%CO_2 50%CO+50%CO_2 25%CO+75%CO_2 20%CO+80%CO_2 15%CO+85%CO_2 100%CO_2
$(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$	CoO (в виде Co_2O_4), (Fe_2O_3+Fe), TiO_2	Кислород CO_2 CO_2 15%CO+85%CO_2 26%CO+74%CO_2
$(CoTiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$	CoO (в виде $CoCO_3$), TiO_2, Fe_3O_4	CO_2
$(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$	CoO (в виде $CoCO_3$), TiO_2, Fe_2O_3	Воздух
$(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$	(Fe_2O_3+Fe), TiO_2, Co_3O_4 (в виде Co_2O_3)	Воздух Кислород Воздух CO_2 15%CO+85%CO_2, 80%CO+20%CO_2
$(Co_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$	TiO_2, CoO, Co_3O_4 (в виде Co_2O_3)	CO_2 Кислород

фазы, закалка приведены в табл. 3. Изменение параметров кристаллических решеток твердых растворов от их состава для всех квазибинарных систем представлено на рис. 2.10.

В системе $(Fe_2TiO_4)_c\,(Co_2TiO_4)_{1-c}$ (рис. 2.10, *а, 1*) параметры решеток чистых ортотитанатов Fe_2TiO_4 и Co_2TiO_4 равны соответственно $0{,}8535 \pm 0{,}0003$ и $0{,}8547 \pm 0{,}0003$ нм и согласуются с литературными данными [37, 116]. Наблюдается линейный рост параметра кристаллической решетки раствора с увеличением концентрации ортотитаната железа.

Аддитивный характер зависимости $a(c)$ при полной взаимной растворимости компонентов найден в системе $(Fe_2TiO_4)_c\,(CoFe_2O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.10, *а, 2*). Параметр решетки кобальтового феррита равен $0{,}8385 \pm 0{,}0003$ нм [112].

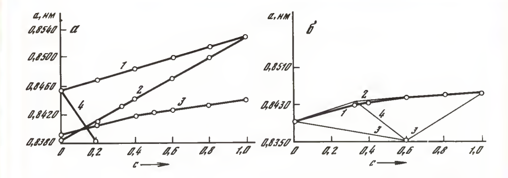
Для твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c\,(CoFe_2O_4)_{1-c}$ также характерна полная взаимная растворимость компонентов. В зависимости $a(c)$ наблю-

Режим обжига		Режим охлаждения	Состав (значение c)	Параметр кристаллической решетки, нм
T, °C	t, ч			
1200	20	Закалка в воду	0	0,8535
			0,20	0,8518
			0,40	0,8503
			0,60	0,8486
			0,80	0,8472
			1,00	0,8457
1200	20	То же	0	0,8385
			0,20	0,8413
			0,33	0,8433
			0,60	0,8472
			0,80	0,8504
1100	10	»	0	0,8395
			0,20	0,8418
			0,40	0,8435
1200	20	»	0,60	0,8450
			0,80	0,8454
			1,00	0,8457
1100	10	Медленное охлаждение и закалка	0	0,8394
		Закалка в воду	0,20	0,8404
		То же	0,40	0,8420
1200	20	Медленное охлаждение и закалка	0,50	0,8429
		Закалка в воду	0,60	0,8432
		То же	0,80	0,8438
		»	1,00	0,8445
800	5		0	0,8088
900—1000	7—60		0,40	0,8364
—	—		0,50	0,8429
1200	5	Закалка в воду	0,60	0,8450
			0,80	0,8488
			1,00	0,8535
1200	20		1,00	0,8457
1000	7	То же	0,80	0,8382

дается положительное отклонение от аддитивного закона (см. рис. 2.10, *а*, *3*)

В системе $(Co_2TiO_4)_c\,(Co_3O_4)_{1-c}$ однофазные шпинельные твердые растворы при давлении кислорода в атмосфере обжига, равной 10^5 Па, существуют лишь в интервале составов $0{,}8 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ (см. рис. 2.10, *а*, *4*). При большем содержании Co_3O_4 в твердом растворе (по составу шихты) в продуктах обжига наряду со шпинельной фазой присутствовала закисная фаза CoO.

В системе $(Co_2TiO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.10, *б*) имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов. В зависимости $a(c)$ найдено существенное отклонение от линейного хода. Ее можно представить двумя линейными участками: первый охватывает интервал концентраций $0 \leqslant c \leqslant 1/3$, где параметр кристаллической решетки меняется в пределах 0,8395—0,8433 нм, второй расположен в интервале концентраций $1/3 \leqslant c \leqslant 1{,}0$, где параметр решетки меняется от 0,8433 до 0,8457 нм.



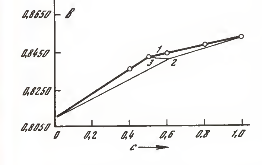


Рис. 2.10. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

а: *1* — $(Fe_2TiO_4)_c(Co_2TiO_4)_{1-c}$, *2* — $(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(Co_2TiO_4)_c \times$ $\times (CoFe_2O_4)_{1-c}$, *4* — $(Co_3O_4)_c \times$ $\times (Co_2TiO_4)_{1-c}$;
б: *1* — $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ (эксперимент), *2* — расчет по $\triangle(ABD+BDC)$, *3* — расчет по $\triangle(BCE+ABE)$, *4* — расчет по $\triangle BED$, *в*: *1* — $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$ (эксперимент) и расчет по $\triangle(ABD+$ $+ADE)$, *2* — расчет по $\triangle(ACE+ABC)$, *3* — расчет по $\triangle ADC$

Изменеиие параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$ представлеио на рис. 2.10, *в*. При давлении кислорода $P_{O_2}=10^5$ Па в среде обжига однофазные шпинельиые растворы существуют в интервале концентраций $0{,}4 \leqslant c \leqslant 1{,}0$. При большем содержании Co_3O_4 в твердом растворе (по составу шихты) в продуктах обжига наряду со шпинельиой фазой рентгеиографически обиаруживается фаза CoO. Зависимость параметра кристаллической решетки от состава хорошо описывается двумя лииейными участками. На первом из них $(0 \leqslant c \leqslant 0{,}5)$ величиила *a* растет в пределах 0,8088—0,8429 им, на втором $(0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0)$ увеличивается от 0,8429 до 0,8535 им.

Таким образом, при давлениях кислорода, не превышающих 10^5 Па, одиофазным шпинельным твердым растворам отвечает иезаштрихованиая область коицентрациониого треугольиика на рис. 2.1, *в*. Из табл. 3 следует, что в зависимости от условий синтеза ортотитанату кобальта отвечают разиые значения параметра кристаллической решетки. По-видимому, при обжиге на воздухе образовывалась фаза с избыточиым по отношеиию к стехиометрическому количеством кислорода $Co_2TiO_{4+\gamma}$.

Действительно, отжиг при 1000° С в высоком (10^{-2} Па) вакууме привел к потере в массе образца, по величиие которой значение $\gamma=0{,}06$. В предположении, что избыток кислорода реализуется образованием вакаисий в металлической подрешетке, формулу шпинели можно представить в виде $Co_{1,970}Ti_{0,985}\square_{0,045}O_4$, где вакаитны 1,5% всех узлов металлической подрешетки. Потеря кислорода при отжиге приводила к умеиьшеиию вакаисий и образованию фазы, близкой по составу к стехиометрическому ортотитанату кобальта. Параметр ее кристаллической решетки увеличивался до $0{,}8457\pm$

$\pm 0,0003$ нм, что практически совпадало с величиной, найденной для ортотитаната кобальта, полученного в атмосфере CO_2 (см. табл. 3). Очевидно, и для промежуточных составов ортотитаната кобальта с кобальтовым ферритом характерно отклонение от стехиометрического состава.

На примере этой системы отчетливо видно, что параметр кристаллической решетки оксидов определяется как изменением концентрации катионов в растворе и их распределением по неэквивалентным позициям (степенью обращенности), так и отклонениями от стехиометрического состава (степень дефектности). Последняя может быть различной для твердых растворов, даже синтезированных в одной и той же атмосфере.

Поэтому обсуждать концентрационные зависимости $a(c)$ целесообразнее после анализа отклонений от стехиометрии. Эта задача решалась нами при исследовании равновесных условий при восстановлении феррошпинелей (см. гл. 3). Детальный анализ зависимостей $a(c)$, в тех, где найдены существенные отклонения от аддитивности, проводится ниже (см. гл. 4).

2.1.4. Система Ni—Ti—Fe—O

В этой системе ортотитанат никеля «Ni_2TiO_4» в виде самостоятельной фазы не существует, что связано с индивидуальными особенностями строения электронных оболочек ионов никеля и титана, занимающих, как правило, октаэдрические узлы шпинельной решетки [36, 37]. Однако ионы никеля частично замещают ионы других металлов в ортотитанатах и ферритах. Поэтому для простоты изложения здесь и далее используется термин «ортотитанат никеля».

На рис. 2.2, *а* показана шпинельная область ограниченных твердых растворов в системе Ni—Ti—Fe—O. Рассмотрим кристаллохимические особенности феррита никеля и его твердых растворов $(NiFe_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ и $(NiFe_2O_4)_c\,(Ni_2TiO_4)_{1-c}$.

Ферритная область системы Ni—Fe—O, включающая никелевый феррит и его твердые растворы с магнетитом, исследовалась авторами работ [123—125] и другими [126—130] в широком интервале температур (1000—1600° C) и парциальных давлений кислорода (от 10^3 до 10^5 Па).

Как и в системе Co—Fe—O, установлено, что шпинельное поле растворов $NiFe_2O_4$—Fe_3O_4 на низкокислородной границе близко к стехиометрическому составу. Высококислородная граница наиболее сильно отличается от стехиометрии для магнетита. По мере приближения к никелевому ферриту шпинельное поле сужается и для чистого феррита ограничено практически одним составом $NiFe_2O_4$. Параметр его кристаллической решетки 0,8332—0,8340 нм, кислородный параметр $u=0,381\pm0,001$. Распределение ионов отвечает строго обращенной шпинели $Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$ и от температуры закалки практически не зависит.

Изменения параметра кристаллической решетки и магнитного момента насыщения с составом в твердых растворах $(NiFe_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ носят линейный характер [129, 130]. В предположении аддитивного характера размещения ионов по узлам кристаллической решетки и справедливости модели Нееля магнитные моменты насыщения должны меняться по закону.

$$n_B=4-1,7c, \qquad (2.18)$$

хорошо подтверждающемуся непосредственными экспериментальными измерениями [129].

Таблица 4

Условия синтеза шпинельных твердых растворов в системах Ni—Ti—Fe—O, Cu—Mn—Fe—O

Система	Исходные компоненты	Атмосфера обжига	Режим обжига	
			T, °C	t, ч
$(Ni_2TiO_4)_c \times$ $\times (NiFe_2O_4)_{1-c}$	NiO, TiO_2, Fe_2O_3	Воздух	1100	10
			1200	20
$(Ni_2TiO_4)_c \times$ $\times (Fe_3O_4)_{1-c}$	NiO, TiO_2, Fe_3O_4	CO_2	1100	20
$(Fe_2TiO_4)_c \times$ $\times (NiFe_2O_4)_{1-c}$	FeO, NiO	Воздух CO_2	1100	15
		CO_2	1200	15
	TiO_2, Fe_2O_3	$20\% CO + 80\% CO_2$ $70\% CO + 30\% CO_2$ $88\% CO + 12\% CO_2$	1200	15
$(MnFe_2O_4)_c \times$ $\times (CuFe_2O_4)_{1-c}$	CuO, Fe_2O_3, MnO (в виде $MnCO_3$)	Воздух	950 950 1020 1020 1200	10 10 30 30 10
$(Mn_3O_4)_c \times$ $\times (CuFe_2O_4)_{1-c}$	CuO, Fe_2O_3, MnO (в виде $MnCO_3$)	"	950 1000 1000 1000 1000 1000 300 1100	10 30 30 30 30 30 3 6

Твердые растворы никелевого феррита с ортотитанатом никеля синтезировал Е. В. Гортер [36] прокаливанием смесей TiO_2 с нитратами соответствующих металлов при 600, 1000, 1200° С в атмосфере кислорода с 4-часовой выдержкой при каждой температуре. Однофазные образцы получились вплоть до состава $(NiFe_2O_4)_{0,5}$ $(Ni_2TiO_4)_{0,5}$. На рентгенограммах образцов, более богатых Ni_2TiO_4, присутствовали линии $NiTiO_3$ и NiO.

Анализ данных нейтронной дифракции и магнитных измерений показал, что в тетраэдрических узлах наряду с ионами Fe присутствуют и ионы титана, так что распределение ионов по узлам можно представить в виде

$$Ti_xFe_{1-x}[Ni_{1+c}Fe_{1-2c+x}Ti_{c-x}]O_4, \qquad (2.19)$$

и для $c=0,5$, например, параметр x равен 0,30 для медленно охлажденных и 0,27 для закаленных от 1200° С образцов. Параметры кристаллической

Режим охлаждения	Состав (значение c)	a, нм	c, нм
Закалка в воду и медленное охлаждение	0	0,8343	—
	0,20	0,8343	—
	0,40	0,8345	—
	0,50	0,8341	—
	0,60	0,8344	—
	0,70	0,8343	—
	0,80	Неоднофазный	
Закалка в воду	0	0,8395	—
	0,20	0,8393	—
	0,40	0,8388	—
	0,60	0,8386	—
	0,70	0,8389	—
	0,80	Неоднофазный	—
То же	0	0,8343	—
	0,20	0,8368	—
	0,33	0,8392	—
	0,40	0,8406	—
»	0,60	0,8446	—
	0,80	0,8499	—
	1,00	0,8535	—
»	0	0,8389	—
	0,20	0,8409	—
	0,50	0,8450	—
	0,80	0,8489	—
	1,00	0,8511	—
»	0	0,8389	—
	0,20	0,8417	—
	0,40	0,8449	—
	0,50	0,8460	—
	0,60	0,8300	0,8760
	0,80	0,8180	0,9270
	1,00	0,8140	0,9470

решетки слабо увеличиваются от 0,8337 ($NiFe_2O_4$) до 0,8339 нм ($Ni_{1,4}Fe_{1,2}Ti_{0,4}O_4$). Магнитные моменты насыщения сначала уменьшаются до 2,3 $\mu_Б$ для $NiFe_2O_4$ до 1,24 $\mu_Б$ для $Ni_{1,4}Fe_{1,2}Ti_{0,4}O_4$, а затем увеличиваются до 1,45 $\mu_Б$ для $Ni_{1,5}Fe_{1,0}Ti_{0,5}O_4$. Магнитные моменты насыщения, особенно в области составов, богатых титаном, для закаленных образцов ниже, чем для медленно охлажденных. Сведений о растворимости в других системах не обнаружено.

Особенность этой системы заключается в том, что присутствие ионов Ni^{2+} и Ti^{4+}, предпочтительно располагающихся в октаэдрических узлах шпинельной структуры, приводит, как уже отмечалось, к ограниченной растворимости компонентов.

Исследованные твердые растворы отвечают разрезам $(Fe_2TiO_4)_c \times (NiFe_2O_4)_{1-c}$; $(Ni_2TiO_4)_c\,(NiFe_2O_4)_{1-c}$; $(Ni_2TiO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ (см. рис.

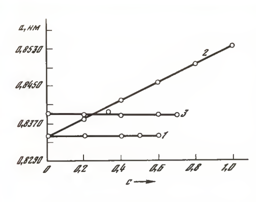


Рис. 2.11. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1 — $(Ni_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$, *2* — $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(Ni_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

2.2, *a*). Условия их синтеза приведены в табл. 4. Для первой серии твердых растворов найдена неограниченная взаимная растворимость компонентов, для двух остальных имеют место ограниченные твердые растворы [131—134].

Концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки от состава для всех трех растворов приведены на рис. 2.11. В системе $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$ параметр *a* меняется с составом по линейному закону в интервале 0,8343—0,8535 нм (см. рис. 2.11, *2*). В твердых растворах $(Ni_2TiO_4)_c$ $(NiFe_2O_4)_{1-c}$ однофазные образцы со структурой шпинели найдены вплоть до состава $c=0{,}6$, т. е. взаимная растворимость компонентов несколько большая, чем установлено Е. В. Гортером [36]. Параметр решетки (см. рис. 2.11, *1*) практически не зависит от состава. Наконец, в системе $(Ni_2TiO_4)_c$ $(Fe_3O_4)_{1-c}$ образцы найдены однофазными в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}7$. При больших значениях *c* (по составу шихты) в образцах наряду со шпинельной присутствовали, как и в предыдущей системе растворов, фазы NiO и $NiTiO_3$. С увеличением доли ортотитаната никеля в твердом растворе наблюдается незначительное уменьшение параметра решетки (см. рис. 2.11, *3*).

В системе $(Fe_2TiO_4)_c$ $(Ni_2TiO_4)_{1-c}$ непосредственным путем (из оксидов) твердые растворы нами не синтезировались. Однако при анализе окислительно-восстановительных реакций в растворах установлено, что и в этой системе ограниченная растворимость компонентов имеет место (см. гл. 3).

2.2. СИСТЕМА Cu—Mn—Fe—O

В этой системе существует несколько шпинельных соединений, относительное расположение которых при 900—1200° С показано на рис. 2.2, *б* (соединение $FeMn_2O_4$ не показано, см. выше).

Феррит двухвалентной меди $CuFe_2O_4$ на воздухе синтезируют при 830—1000° С [135—137]. При высокой температуре он имеет кубическую структуру с параметром решетки 0,8390—0,8400 нм, при низкой — тетрагональную. Параметры тетрагональной фазы: $a=0{,}823$, $c=0{,}870$ нм. Фазовый переход кубическая—тетрагональная при медленном охлаждении наблюдается при 380° С. Снижение температуры сопровождается миграцией ионов Cu^{2+} в октаэдрические узлы [135, 138], происходит согласно эффекту Яна—Теллера искажение кислородных октаэдров [100]. При некоторой (предельной) концентрации ионов Cu^{2+} в *B*-узлах искаженные октаэдры ориентируются вдоль одной из осей решетки, вызывая тем самым макроскопические тетрагональные искажения. Доля ионов Cu^{2+} в октаэдрических узлах при снижении температуры от 1200 до 25° С (λ) увеличивается от 0,75 до 0,92. Это перераспределение катионов вызывает изменение намагниченности насы-

щения и температуры Кюри [36, 139]. Магнитная структура $CuFe_2O_4$ описывается моделью Нееля [36].

Феррит одновалентной меди $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ синтезируют на воздухе при 1040—1350° С [139—141]. Значения параметра кристаллической решетки, магнитного момента насыщения, температуры Кюри зависят от температуры закалки и тоже связаны с перераспределением катионов по узлам решетки. Экспериментальные магнитные моменты насыщения феррита, представленного формулой

$$Cu^{1+}_{l}Fe^{3+}_{1-l}[Cu^{1+}_{0.5-l}Fe^{3+}_{2.5+l}]O_4, \qquad (2.20)$$

согласно модели Нееля дают следующие значения λ:0,15 для закаленных от 1200° С образцов и 0,30 для закаленных от 1350° С. Температура Кюри снижается с 350(1200) до 300° С(1350°).

Однофазный манганит меди $CuMn_2O_4$ получен на воздухе при 800—1000° С [142—147]. Элементарная ячейка — кубическая. Параметр решетки в зависимости от температуры закалки меняется в широких пределах: 0,8320—0,8373 нм [146, 147]. Нейтронографически установлено, что распределение катионов по узлам решетки для образцов, закаленных от 950° С, соответствует формуле [143]

$$Cu_{0.84}Mn_{0.16}[Cu_{0.16}Mn_{1.84}]O_4, \qquad (2.21)$$

Валентное состояние катионов исследовалось рядом авторов [73, 145, 148—150]. Миахара и Киффе [150, 151] считают, что марганец находится в трехвалентном состоянии и располагается в октаэдрических узлах, а медь — в двухвалентном и располагается в тетраэдрических узлах. Отсутствие тетрагональности $CuMn_2O_4$ они объясняют нейтрализацией искажений, вызываемых ионами Mn^{3+} в *B*-узлах ($c/a>1$), искажениями решетки, вызываемыми ионами Cu^{2+} в *A*-узлах ($c/a<1$).

Авторы работы [145], напротив, считают, что кубическая структура — результат перехода половины ионов марганца из трех- в четырехвалентное состояние, а ионов двухвалентной меди в одновалентную. Обсуждаются и другие варианты [148]. Не исключается и присутствие некоторого количества ионов Mn^{2+} в октаэдрической подрешетке.

Феррит-манганит меди $CuMnFeO_4$ синтезирован в [149] на воздухе при 900° С. Этому составу, по мнению авторов, присущи свойства индивидуального химического соединения, кристаллизующегося в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки 0,840±0,002 нм. Распределение катионов и валентное состояние отвечает формуле [149]

$$Fe^{3+}[Mn^{3+}_{0.1}Mn^{4+}_{0.9}Cu^{2+}_{0.1}Cu^{1+}_{0.9}]O_4, \qquad (2.22)$$

Твердые растворы $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ синтезировали авторы [152, 153] на воздухе при 1200—1250° С с последующим охлаждением в течение 12 ч в той же атмосфере. Рентгено- и металлографическим анализом было найдено, что во всей области концентраций образцы имели однофазную шпинельную структуру. Исключение составлял чистый $MnFe_2O_4$, где, кроме шпинели, присутствовал гематит (α-Fe_2O_3). Параметр решетки растворов увеличивался с 0,8392 ($c=0$) до 0,8459 нм ($c=1$) в том случае, когда исходным компонентом служила окись меди CuO, и до 0,8480 нм при использовании Cu_2O. Размытие дифракционных максимумов на рентгенограммах [152] свидетельствовало о неравновесном состоянии и значительной неоднородности состава в пределах одного и того же образца.

Твердые растворы $(Mn_3O_4)_c\,(CuFe_2O_4)_{1-c}$ синтезированы Делормом [154] в вакууме (отпаянных ампулах) при 1000° С. После закалки от температуры обжига в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}6$ образцы имеют кубическую структуру, а при $0{,}6 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ — тетрагональную. После медленного охлаждения кубическая структура сохраняется при $0{,}015 \leqslant c \leqslant 0{,}55$, а для $c \leqslant 0{,}015$ и $c \geqslant 0{,}60$ реализуется тетрагональная структура. В интервале концентраций $0{,}55 < c < 0{,}60$ одновременно сосуществуют фазы с кубической и тетрагональной решеткой.

В трехкомпонентной системе Mn_3O_4—$MnFe_2O_4$—$CuFe_2O_4$ исследован состав $Cu_{0,88}Mn_{0,30}Fe_{1,82}O_{4\pm\gamma}$ [155]. Найдено, что в зависимости от содержания в нем кислорода и температуры закалки имеет место кубическая или тетрагональная структура. При меньшем содержании кислорода кубическая структура сохраняется до более низких температур.

Твердые растворы $(Mn_3O_4)_c\,(CuMn_2O_4)_{1-c}$ относятся к частной системе Cu—Mn—O и изучались в нескольких работах [142, 156, 157]. На воздухе твердые растворы с кубической структурой синтезируются при 850—1140° С. Температура обжига повышается при увеличении концентрации гаусманнита. При более низких температурах и составах, отвечающих $0 \leqslant c \leqslant 0{,}2$, растворы имеют тетрагональную структуру, а при $0{,}2 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ — наблюдается смесь двух фаз с тетрагональной и кубической решеткой. Составы с большим содержанием $CuMn_2O_4$ при высоких температурах даже на воздухе диссоциируют с образованием фазы $Cu_yMn_{1-y}O$.

Розенберг с соавторами на основании измерения электросопротивления и анализа перехода кубическая—тетрагональная фазы считают валентное состояние и распределение катионов в растворах при $0{,}8 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ отвечающим формуле [158]

$$Mn^{2+}\,[Cu^{2+}_{1-c}Mn^{3+}_{2c}Mn^{4+}_{1-c}]\,O_4. \qquad (2.23)$$

В системе $(CuMn_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$ синтезировано два состава ($c = 0{,}4$; 0,7) обжигом исходных смесей оксидов на воздухе при 950—1150° С с последующим медленным охлаждением. Первый раствор имел кубическую ($a = 0{,}839$ нм), а второй — тетрагональную ($a = 0{,}809$, $c = 0{,}837$ нм) структуру. Значения a, $V^{1/3}$ сильно отличались от характерных при аддитивном изменении параметров с составом.

Твердые растворы $(CuMn_2O_4)_c\,(CuFe_2O_4)_{1-c}$ синтезированы на воздухе при 950° С. Во всем интервале концентраций наблюдалась кубическая структура фаз. Зависимости параметра кристаллической решетки, магнитного момента насыщения, температуры Кюри от состава имели сложный характер с большими отклонениями от аддитивности [145].

На основании структурных, магнитных и электрических измерений Наик и Синха [145] предлагают следующее валентное состояние катионов и их распределение: для системы $(CuMn_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$

$$Mn^{2+}_{1-c}Fe^{3+}_{c}\,[Cu^{2+}_{c}Mn^{3+}_{2c}Fe^{3+}_{2-3c}]\,O_4 \qquad (2.24)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$, а для системы $(CuMn_2O_4)_c\,(CuFe_2O_4)_{1-c}$

$$Fe^{3+}_{1-c/2}Cu^{1+}_{c/2}Cu^{2+}_{1-c/2}Mn^{3+}_{3c/2}Mn^{4+}_{c/2}Fe^{3+}_{1-3c/2}O_4. \qquad (2.25)$$

В системе $(Fe_3O_4)_c\,(CuFe_2O_4)_{1-c}$ составу $c = 0{,}5$ отвечает самостоятельное химическое соединение. Поэтому на участке $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ реализуются растворы между $CuFe_2O_4$ и $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, а на участке $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ — раство-

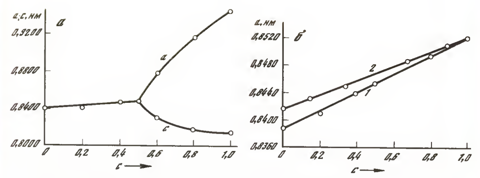


Рис. 2.12. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

а — $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$, *б*: *1* — $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$, *2* — $(MnFe_2O_4)_c \times (Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4)_{1-c}$

ры между $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ и Fe_3O_4. При замещении иона Cu^{2+} ($r=0,080$ нм) ионом Cu^{1+} ($r=0,098$ нм, первый участок) параметр кристаллической решетки линейно растет, а при замещении иона Cu^{1+} ионом Fe^{2+} ($r=0,080$ нм, второй участок) уменьшается по линейному закону. Аналогичным образом меняются и некоторые физические свойства [140].

Нами синтезированы квазибинарные твердые растворы в двух системах: $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$; $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$. Условия синтеза представлены в табл. 4 [159—164].

В системе $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ однофазные шпинельные твердые растворы существуют во всем интервале концентраций. Синтезировать их оказалось возможным на воздухе при постепенном снижении температуры обжига по мере увеличения концентрации феррита меди (см. табл. 4). Опыты, выполненные при температурах, превышающих указанные в табл. 4, приводили к появлению в образцах дополнительной фазы $CuFeO_2$. Ее образование — результат частичной диссоциации окиси меди в процессе реакции шпинелеобразования. На рентгенограммах же образцов, обожженных при температурах ниже, чем в табл. 4, обнаруживались линии гематитовой фазы Me_2O_3. Ее присутствие — следствие неполного израсходования реагентов и возможного частичного окисления закиси марганца.

Зависимость параметра кристаллической решетки от состава твердых растворов $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ приведена на рис. 2.12, *б* (*1*). По мере замещения ионов меди ($r_{Cu^{2+}}=0,080$ нм) ионами марганца ($r_{Mn^{2+}}=0,091$ нм) параметр решетки увеличивается по линейному закону от 0,8389 ($c=0$) до 0,851 нм ($c=1,0$).

Твердые растворы $(Mn_3O_4)c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ получены на воздухе при 1000° С. Изменение параметров кристаллической решетки (a, c, $V^{1/3}$) от состава показано на рис. 2.12, *а*. Для образцов, закаленных от температуры обжига, в интервале составов $0 \leqslant c \leqslant 0,5$, где сохраняется кубическая структура, параметр кристаллической решетки линейно растет. В интервале составов $0,5 \leqslant c \leqslant 1,0$ имеет место тетрагональная структура, отношение осей которой увеличивается от $c/a=1$ ($c=0,5$) до 1,16 ($c=1,0$). Для медленно охлажденных на воздухе образцов область существования тетрагональной фазы расширяется до интервала $0,4 \leqslant c \leqslant 1,0$.

Существование тетрагональной фазы обусловлено наличием в октаэдри-

ческих узлах решетки ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} [100]. Расширение области тетрагональности свидетельствует об увеличении концентрации «искажающих» ионов в октаэдрах по сравнению с таковой для закаленных образцов.

На рис. 2.12, *б* (*2*) приведена зависимость $a(c)$ для твердых растворов марганцевого феррита с ферритом одновалентной меди $(MnFe_2O_4)_c \times (Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4)_{1-c}$. Она построена по результатам изучения процесса восстановления медьмарганцевых феррошпинелей (см. гл. 3). Наблюдается линейное увеличение a по мере роста содержания марганцевого феррита в растворе.

2.3. СИСТЕМЫ Me—V—Fe—O (Me=Mn, Mg)

2.3.1. Система Mn—V—Fe—O

Шпинельные соединения и возможные между ними твердые растворы представлены на рис. 2.3, *а*, где помещена часть концентрационного треугольника с вершинами Fe_3O_4, Mn_3O_4, $3VO + 1/2O_2$.

Ортованадат железа VFe_2O_4 имеет кубическую решетку с параметром $a = 0{,}8421 \div 0{,}8424$ нм [165]. О валентном состоянии ионов металлов и их распределении по узлам решетки нет единого мнения [165—168]. Роджерс [168] предложил модель в виде $Fe^{2+}Fe^{2+}V^{4+}O_4$. Авторы [166] на основании изучения магнитного момента насыщения, констант Кюри и применения метода расчета анион—катион рассмотрели шесть возможных моделей и в качестве наиболее вероятной остановились на модели $Fe^{3+}[Fe^{2+}V^{3+}]O_4$. В то же время Росситер [169] на основе анализа мессбауэровских спектров пришел к заключению о наличии в Fe_2VO_4 распределения 2—2—4, что согласуется с данными [168].

Ванадит железа FeV_2O_4 на основании мессбауэровских и рентгеноструктурных измерений относится к частично обращенной шпинели [170] $Fe^{2+}_{1-x}V^{3+}_x[V^{3+}_{2-x}Fe^{2+}_x]O_4$, где $x = 0{,}08$ при 298 К. По данным же работы [171], эта шпинель имеет полностью нормальное распределение ($x = 0$). Величина магнитного момента насыщения ($1{,}95\mu_Б$ [167]) указывает на наличие неколлинеарной магнитной структуры.

Ортованадат марганца Mn_2VO_4, по данным Пуа с сотрудниками [172], имеет параметр элементарной ячейки $a = 0{,}8575 \pm 0{,}0001$ нм и распределение

$$Mn^{2+}_{0,8}V^{4+}_{0,2}[Mn^{2+}_{1,2}V^{4+}_{0,8}]O_4. \quad (2.26)$$

Однако Рейтер и Ридель [173], используя условия синтеза [172], не смогли реализовать однофазное состояние Mn_2VO_4. На рентгенограммах неизменно присутствовали линии фазы MnO. Экстраполируя зависимость $a(c)$ в системе $(Mn_2VO_4)_c(MnV_2O_4)_{1-c}$ на чистый Mn_2VO_4, авторы нашли величину параметра кристаллической решетки, равную 0,8594 нм.

Ванадит марганца MnV_2O_4 изучался рядом авторов [174—179]. Смеси обжигались в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода. Параметр решетки, по данным разных авторов, составляет 0,851—0,853 нм. Согласно нейтронографическим данным [180], распределение катионов в шпинели близко к нормальному и выражается формулой $Mn^{2+}[V^{3+}_2]O_4$, а параметр кристаллической решетки равен 0,852 нм. Магнитная структура отнесена к яфет-киттелевскому типу.

Твердые растворы в системе Fe_3O_4—FeV_2O_4 образуются во всем интерва-

ле концентраций [178, 181]. Зависимость параметра решетки от состава растворов $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2-x}V^{3+}_{x}O_4$, по данным Ленсена [174], линейна на участке $0 \leqslant x \leqslant 1{,}2$, а затем наблюдается небольшое отрицательное отклонение $(1{,}2 \leqslant x \leqslant 2{,}0)$. Величины параметра решетки для чистых компонентов составляют 0,8382 (для Fe_3O_4) и 0,8389 нм (для FeV_2O_4). При тщательном экспериментальном исследовании Ю. П. Воробьев [182] нашел на зависимости $a(x)$ для рассматриваемого ряда четыре участка. Параметры решетки крайних членов ряда составляют $0{,}8395 \pm 0{,}0003$ и $0{,}8454 \pm 0{,}0003$ нм соответственно. Такое расхождение в величинах a следует отнести за счет различной степени окисленности образцов, вызванной условиями синтеза.

Катионное распределение в твердых шпинельных растворах железованадиевой серии изучали многие авторы [165, 166, 183, 184]. Результаты являются неоднозначными и осложняются возможностью изменения валентного состояния ванадия, особенно когда речь идет о твердых растворах, близких к Fe_2VO_4 как со стороны ванадита железа, так и магнетита.

Твердые растворы MnV_2O_4—Mn_2VO_4 изучались авторами [173]. Синтез осуществлялся из смесей MnO, V_2O_3 и VO_2 при 1000 и 1100° С в течение 60 ч в кварцевой аппаратуре под вакуумом при постоянном контроле за давлением. Однофазные твердые растворы были реализованы в интервале $Mn[Mn_xV_{2-x}]O_4$ в области концентраций $0 \leqslant x \leqslant 0{,}68$. Параметр решетки увеличивался от 0,8518 $(x=0)$ до 0,8570 нм $(x=0{,}68)$ по линейному закону. В области же концентраций $0{,}68 \leqslant x \leqslant 1{,}0$ наблюдалась двухфазная область (на рентгенограммах присутствовали линии MnO), а параметр решетки шпинельной фазы оставался постоянным (0,8570 нм). Изменение катионного распределения с возрастанием x можно представить как непрерывный переход от нормальной структуры Mn[VV]O_4 к обращенной структуре Mn[MnV]O_4. Экстраполяция линейной зависимости параметра решетки на чистое соединение Mn_2VO_4 дает величину 0,8594 нм.

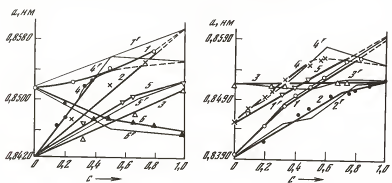


Рис. 2.13. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1, 1' — $(Mn_2VO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$, *2* — $(Mn_2VO_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *3* — $(MnFe_2O_4)_c \times (Fe_2VO_4)_{1-c}$, *4, 4'* — $(Mn_3O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *5, 5'* — $(MnV_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *6, 6'* — $(FeV_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$, *1—6* — эксперимент, *1', 4', 6'* — расчет

Рис. 2.14. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1, 1' — $(Mn_2VO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *2, 2'* — $(MnV_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *3, 3'* — $(MnV_2O_4)_c \times (MnFe_2O_4)_{1-c}$, *4, 4'* — $(Mn_3O_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$, *5* — $(Mn_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$, *1—5* — эксперимент, *1'—4'* — расчет

Таблица 5

Условия синтеза твердых шпинельных растворов в системе Mn—V—Fe—O

Система	Исходные компоненты	Атмосфера обжига	Режим термообработки	
			T, °C	t, ч
$(MnV_2O_4)_c \times$	—	—	—	—
$\times (Fe_3O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, Fe_3O_4	CO_2	1100	60
		CO_2	1050	24
		CO_2	1000	36
		CO_2	1050	36
		CO_2	1000	36
		CO_2	1100	36
		CO_2	1200	12
		CO_2	1100	36
		—	—	—
$(MnV_2O_4)_c \times \times (MnFe_2O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, Fe_2O_3	CO_2	1100	24
		CO_2	1100	36
		CO_2	1050	36
		CO_2	1050	36
		CO_2	1050	36
		CO_2	1050	36
$(MnV_2O_4)_c \times \times (Fe_2VO_4)_{1+c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, V_2O_5, Fe_2O_3, Fe	CO_2	1050	36
		CO_2	1100	36
		CO_2	1000	36
		CO_2	1100	36
$(Mn_2VO_4)_c \times \times (FeV_2O_4)_{1+c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, V_2O_5, Fe_2O_3, Fe	—	—	—
		CO_2	1100	24
		CO_2	1100	36
		CO_2	1200	24
		CO_2	1050	36
		CO_2	1100	24
		—	—	—
$(Mn_2VO_4)_c \times \times (Fe_2VO_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, V_2O_5, Fe_2O_3, Fe	CO_2	1050	36
		CO_2	1050	36
		CO_2	1050	36
$(Mn_2VO_4)_c \times \times (Fe_3O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, V_2O_5, Fe_3O_4,	CO_2	1100	60
		CO_2	1050	24
		CO_2	1050	24
		CO_2	1100	36
		CO_2	1100	36
		95% CO_2 5% O_2	1050	12
$(MnFe_2O_4)_c \times \times (Fe_2VO_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, Fe_2O_3, V_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1050	24
		CO_2	1050	24
$(MnFe_2O_4)_c \times \times (FeV_2O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, Fe_2O_3, Fe	CO_2	1100	36
		CO_2	1100	36
		CO_2	1050	36
		CO_2	1100	60
		CO_2	1050	24
$(Mn_3O_4)_c \times \times (FeV_2O_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1050	12
		CO_2	1000	36
		CO_2	1100	36
		CO_2	1050	36

Система очистки газа						Состав (значение *c*)	Параметр решетки, нм
Реагент	*T*, °C	Реагент	*T*, °C	Реагент	*T*, °C		
—	—	—	—	—	—	0	0,8395
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,20	0,8419
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8446
Cu	600	Cu_2O	600	Ti	800	0,43	0,8464
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8473
Cu	600	Cu_2O	600	Ti	800	0,65	0,8496
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,75	0,8504
Cu	600	Cu_2O	600	Ti	800	0,80	0,8508
—	—	—	—	—	—	0,90	0,8515
—	—	—	—	—	—	1,00	0,8520
—	—	—	—	—	—	0	0,8515
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,25	0,8514
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8517
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8518
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,67	0,8521
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,75	0,8522
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,00	0,8420
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8468
Cu	600	Cu_2O	600	Ti	800	0,60	0,8495
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,67	0,8500
—	—	—	—	—	—	0	0,8454
Cu	600	—	—	Ti	800	0,10	0,8471
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8500
Cu	600	Cu_2O	600	Ti	800	0,40	0,8508
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8522
Cu	600	Cu_2O	600	Ti	800	0,75	0,8552
—	—	—	—	—	—	1,00	0,8594
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,25	0,8473
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8518
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,75	0,8550
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,20	0,8444
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8478
Cu	600		600	—	—	0,40	0,8495
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8514
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,60	0,8524
—	—	—	—	—	—	0,86	0,8558
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8446
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,67	0,8478
Cu	600	—	—	Ti	800	0,20	0,8464
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8468
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8473
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,60	0,8475
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	— 0,80	0,8495
Cu	600	—	—		800	0,10	0,8473
Cu	600	Cu_2O	600	—	800	0,20	0,8495
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,25	0,8504
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8521

Таблица 5 (окончание)

		CO_2	1050	36
		95% CO_2 5% O_2	1050	12
		CO_2	1100	14
$(Mn_3O_4)_c \times$ $\times (Fe_2VO_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1000	32
		CO_2	1100	60
		CO_2	1050	36
		CO_2	1100	36
		95% CO_2 5% O_2	1100	20
$(MnFe_2O_4)_c \times$ $\times (Mn_2VO_4)_{1-c}$	$MnCO_3$, V_2O_3, Fe_2O_3, V_2O_5	CO_2	1100	14
		95% CO_2 5% O_2	1100	20
		CO_2	1100	24

Примечание. Все синтезированные образцы были подвергнуты предварительному обжигу в атмосфере CO_2 при 600° С в течение 5 ч; в таблице приведены режимы окончательного обжига.

Твердые растворы в системе $MnFe_2O_4$—MnV_2O_4 были синтезированы как из предварительно приготовленных феррита и ванадита марганца в кварцевых ампулах при 1100° С [174], так и из чистых оксидов железа (Fe_2O_3), ванадия (V_2O_3) и марганца (MnO) в атмосфере диоксида углерода при 1200° С [175]. В обеих работах найдена почти линейная зависимость $a(c)$. Концентрационная зависимость магнитного момента насыщения имеет минимум вблизи состава $MnV_{1,00}Fe_{1,00}O_4$.

Для твердых растворов $(MnV_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ установлена полная взаимная растворимость компонентов [175]. Параметр кристаллической решетки растет от $0{,}8386 \pm 0{,}0003$ нм для чистого магнетита до $0{,}8520 \pm \pm 0{,}0003$ нм для MnV_2O_4. Зависимость $a(c)$ имеет сложный характер.

Синтезированные нами составы расположены на 11 частных разрезах, которые условимся называть квазибинарными твердыми растворами (см. рис. 2.3, *а*). Некоторые составы образцов расположены в точках пересечения частных разрезов, что позволило использовать информацию о них в двух или трех сериях квазибинарных твердых растворов. Как и раньше, синтез проводили по керамической технологии. Результаты синтеза и рентгенографического анализа продуктов обжига приведены в табл. 5 и на рис. 2.13 и 2.14 [185—188].

В системе $(Mn_2VO_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$ нами реализованы однофазные твердые растворы в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}8$. При больших значениях c на дифрактограммах наряду с линиями шпинельной фазы присутствовали линии исходных компонентов. Увеличение длительности обжига (до 100 ч), варьирование парциального давления кислорода в атмосфере обжига не привело к исчезновению дополнительных фаз. Для зависимости $a(c)$ в области однофазных растворов характерно отрицательное отклонение от закона аддитивности, экстраполяция этой зависимости на $c=1{,}0$ дает для a Mn_2VO_4 значение 0,8594 нм, что находится в хорошем согласии с результатами работы [173].

Такая ограниченная взаимная растворимость компонентов ($0 \leqslant c \leqslant 0{,}8$) найдена для твердых растворов $(Mn_2VO_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$. Параметр кристал-

Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,50	0,8550
—	—	—	—	—	—	0,57	0,8558
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,60	0,8561
Cu	600	Cu_2O	600	—	800	0,14	0,8464
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,20	0,8475
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,33	0,8517
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,40	0,8524
—	—	—	—	—	—	0,50	0,8538
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,20	0,8561
—	—	—	—	—	—	0,50	0,8538
Cu	600	Cu_2O	600	—	—	0,75	0,8519

лической решетки с составом меняется линейно. Экстраполяция этой зависимости на $c=1{,}0$ дает ту же величину $a=0{,}8594$ нм, что и для предыдущей системы.

Полная взаимная растворимость компонентов найдена в твердых растворах феррита марганца с ортованадатом железа. Параметр кристаллической решетки меняется линейно в интервале 0,8421—0,8515 нм.

В твердых растворах гаусманита с ортованадатом железа равновесные однофазные образцы синтезированы при $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$. Для растворов с большим содержанием гаусманита образцы, по данным дифрактометрического анализа, были неравновесны. Изменение параметра кристаллической решетки с составом характеризуется значительным положительным отклонением.

Для твердых растворов $(Mn_2VO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ однофазное состояние найдено в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}85$.

Ортованадат железа с ванадатом марганца растворяются во всем интервале концентраций. Для зависимости $a(c)$ характерно положительное отклонение.

Неограниченная взаимная растворимость компонентов найдена для твердых растворов ванадита марганца с магнетитом. При общем положительном отклонении от аддитивности для области, богатой магнетитом, зависимость $a(c)$ подчиняется линейному закону. При обогащении раствора ванадитом марганца изменение a с составом становится нелинейным.

Феррит и ванадит марганца растворяются неограниченно. При замещении ванадия на марганец имеет место незначительное расширение элементарной ячейки шпинельной структуры.

В системе $(FeV_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ найдена полная взаимная растворимость компонентов. Изменение параметра кристаллической решетки с составом, обработанное по методу наименьших квадратов, четко аппроксимируется двумя линейными участками с точкой пересечения при $c=0{,}5$.

В твердых растворах $(Mn_3O_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$ имеет место неограниченная растворимость компонентов. Для образцов, богатых гаусманитом, равнове-

сня достигнуть не удалось даже после нескольких десятков часов обжига. Зависимость $a(c)$ характеризуется сильным положительным отклонением с максимумом вблизи $c=0{,}5$.

Наконец, для системы $(Mn_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$, как и для предыдущих систем с участием ортованадата марганца, однофазное состояние твердых растворов наблюдается при $0 \leqslant c \leqslant 0{,}8$. Зависимость $a(c)$ хорошо укладывается на прямую линию.

Таким образом, в рассматриваемой системе найдена широкая область шпинельных твердых растворов. Не удалось реализовать твердые растворы, примыкающие к ортованадату марганца.

2.3.2. Система Mg—V—Fe—O

Шпинельные соединения и возможные между ними твердые растворы в этой системе показаны на рис. 2.3, *б*. Ортованадат магния Mg_2VO_4 был синтезирован авторами [189] из оксидов MgO и VO_2 при 1000° С в вакууме в течение 72 ч с промежуточным измельчением и брикетированием. Параметр решетки продукта обжига найден равным $0{,}8386 \pm 0{,}0006$ нм, а распределение катионов предложено в виде $Mg^{2+}[Mg^{2+}V^{4+}]O_4$.

Ванадит магния MgV_2O_4 синтезировали из оксидов MgO и V_2O_3 несколько авторов [190—194]. По данным рентгеноструктурного анализа катионное распределение найдено в виде $Mg^{2+}[V^{3+}V^{3+}]O_4$. Магнитная структура, по данным авторов [192], не отвечает ни модели Нееля, ни модели Яфета—Киттеля. Параметр кристаллической решетки, по данным разных авторов, находится в пределах 0,8394—0,8418 нм.

Твердые растворы MgV_2O_4—Mg_2VO_4 были получены Оширой с сотрудниками из смеси MgO и V_2O_3, взятых в соотношении 4:1 [190]. Смеси обжигали 100 ч при 1200° С и строгом контроле парциального давления кислорода. При реакции получали шпинельную фазу, сосуществующую с избыточной MgO, которую удаляли растворением в HCl. Полученный шпинельный твердый раствор окисляли при 650° С до MgO и V_2O_5, регистрируя вес присоединенного кислорода. Расчетным путем устанавливали химический состав твердого раствора. Параметр решетки линейно уменьшается от 0,8420 (MgV_2O_4) до 0,8395 нм, отвечающего $c=0{,}5$, а далее вплоть до $c=1{,}0$ остается постоянным. Это обстоятельство авторы [190] объясняют влиянием замещения ионов V^{3+} в октаподрешетке ассоциированными комплексами $(Mg^{2+}V^{4+})$. Заметим, однако, что использованный в работе способ аттестации твердых растворов не представляется безупречным, поскольку неизбежны затруднения при окислении образцов, имевших после длительного высокотемпературного обжига низкую реакционную способность.

Твердые растворы в системах MgV_2O_4—$MgFe_2O_4$ и MgV_2O_4—Fe_3O_4 были получены Г. М. Письменской с соавторами [195, 196] и Б. Н. Варским [181]. В обоих случаях образцы приготавливали по керамической технологии из оксидов MgO, Fe_2O_3, V_2O_3 и спекали в атмосфере CO_2 при 1100—1300° С в течение 20—50 ч и охлаждали с печью в той же атмосфере. В обеих сериях найдена полная взаимная растворимость компонентов. Изменение $a(c)$ в системе $(MgV_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ имеет линейный характер, а в системе $(MgV_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ найдены два линейных участка.

Твердые растворы $(FeV_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ получены Б. Н. Варским [181] в условиях, аналогичных приведенным для двух предыдущих систем.

Таблица 6

Условия синтеза твердых шпинельных растворов в системе Mg—V—Fe—O

Система	Исходные компоненты	Атмосфера обжига	Режим термообработки		Состав (значение c)	Параметр решетки, нм
			T, °C	t, ч		
$(MgV_2O_4)_c\times$ $\times(Fe_3O_4)_{1-c}$	MgO, Fe_3O_4, V_2O_3	CO_2	1000	40	0,33	0,8406
		CO_2	1100	20	0,50	0,8416
		CO_2	1080	20	0,80	0,8422
		H_2	1000	20	1,00	0,8418
$(MgV_2O_4)_c\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, V_2O_3	Воздух	1200	10	0	0,8395
		CO_2	1050	20	0,25	0,8400
		CO_2	1100	20	0,50	0,8407
		CO_2	1080	20	0,75	0,8414
$(MgV_2O_4)_c\times$ $\times(Fe_2VO_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, V_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1050	40	0,33	0,8432
		CO_2	1080	30	0,67	0,8426
$(Mg_2VO_4)_c\times$ $\times(FeV_2O_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, V_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1080	30	0,33	0,8426
		CO_2	1080	20	0,40	0,8422
		CO_2	1080	20	0,50	0,8414
$(Mg_2VO_4)_c\times$ $\times(Fe_2VO_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, V_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1100	20	0,25	0,8416
		CO_2	1100	20	0,50	0,8407
		CO_2	1100	30	0,75	0,8408
		—	—	—	1,00	0,8410
$(Mg_2VO_4)_c\times$ $\times(Fe_3O_4)_{1-c}$	MgO, Fe_3O_4, V_2O_3, V_2O_5,	CO_2	1100	20	0,33	0,8398
		CO_2	1050	20	0,40	0,8400
		CO_2	1050	20	0,50	0,8400
		CO_2	1080	20	0,75	0,8406
$(MgFe_2O_4)_c\times$ $\times(Fe_2VO_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, V_2O_3, V_2O_5, Fe	CO_2	1000	40	0,33	0,8406
		CO_2	1100	20	0,67	0,8398
					1,00	
$(MgFe_2O_4)_c\times$ $\times(FeV_2O_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, Fe, V_2O_3	CO_2	1050	40	033	0,8432
		CO_2	1100	20	0,50	0,8416
		CO_2	1050	20	0,80	0,8400
$(MgFe_2O_4)_c\times$ $\times(Mg_2VO_4)_{1-c}$	MgO, Fe_2O_3, V_2O_3, V_2O_5	CO_2	1100	20	0,60	0,8401
		CO_2	1100	20	0,80	0,8394
$(Mg_2VO_4)_c\times$ $\times(MgV_2O_4)_{1-c}$	MgO, V_2O_3, V_2O_5	CO_2	1100	20	0,20	0,8407
		CO_2	1100	20	0,40	0,8399
		CO_2	1100	20	0,60	0,8397

Примечание. Все синтезированные образцы были подвергнуты предварительному обжигу в атмосфере CO_2 при 600°C в течение 5 ч; в таблице приведен режим окончательного обжига.

Зависимость $a(c)$ аппроксимируется кривой, возрастающей от 0,8392 до 0,8454 им ($c=1,0$). На кривой $a(c)$ можно выделить три участка: $0\leqslant c\leqslant 0,40$; $0,40\leqslant c\leqslant 0,80$; $0,80\leqslant c\leqslant 1,0$, характеризующихся различиыми углами иаклоиа к оси абсцисс.

Приведенные сведеиия позволяют заключить, что кристаллохимическая природа шпииельиых твердых растворов в системе Mg—V—Fe—O сложиа и обусловлеиа в большой степеии присутствием иоиов металлов перемеииой валеитиости (ванадия, железа).

Режимы термообработок и атмосферы обжига для сиитезироваииых иами образцов в этой системе приведеиы в табл. 6. Можио выделить 10 частных разрезов, на которых расположеиы квазибииарные шпииельиые

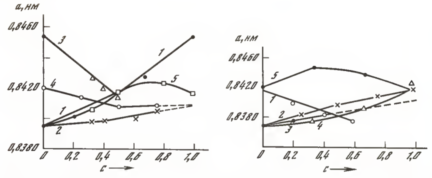


Рис. 2.15. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1 — $(FeV_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *2* — $(Mg_2VO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *3* — $(Mg_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$, *4* — $(Mg_2VO_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *5* — $(MgV_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

Рис. 2.16. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1 — $(Mg_2VO_4)_c(MgV_2O_4)_{1-c}$, *2* — $(MgV_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(Mg_2VO_4)_c\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *4* — $(Fe_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *5* — $(MgV_2O_4)_c(Fe_2O_4)_{1-c}$

твердые растворы. Изменения параметра кристаллической решетки от состава этих растворов приведены на рис. 2.15, 2.16 [197—200].

В системе $(Mg_2VO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ однофазные твердые растворы синтезированы в интервале $0\leqslant c\leqslant 0{,}75$. При больших значениях c на дифрактограммах продуктов обжига присутствовали линии, характерные для исходных оксидов. Зависимость $a(c)$ аппроксимируется двумя прямыми линиями с точкой пересечения при. $c=0{,}33$. Экстраполяция прямой, относящейся к большим концентрациям c, дает для параметра кристаллической решетки ортованадата магния ($c=1$) значение 0,8410 нм.

Для твердых растворов $(Mg_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$ зависимость $a(c)$ получена для интервала $0\leqslant c\leqslant 0{,}5$. По мере увеличения концентрации ортованадата магния параметр кристаллической решетки раствора уменьшается по линейному закону.

Неограниченная взаимная растворимость компонентов характерна для серии твердых растворов $(MgV_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$. Параметр кристаллической решетки почти линейно растет при переходе от феррита к ванадиту магния. Полная взаимная растворимость компонентов найдена также в твердых растворах $(MgV_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$. Зависимость $a(c)$ отображается кривой с положительным отклонением от аддитивного расширения.

В системе $(MgV_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$ однофазные шпинели реализованы во всем интервале концентраций. Зависимость $a(c)$ аппроксимируется выпуклой кривой с максимумом в области средних значений c.

В твердых растворах феррита магния с ванадитом железа $(FeV_2O_4)_c\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$ $(0\leqslant c\leqslant 1{,}0)$ параметры кристаллической решетки испытывают небольшое отрицательное отклонение от линейного хода.

Ограниченная растворимость компонентов характерна для систем $(Mg_2VO_4)c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}$, $(Mg_2VO_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$. В первой из них однофазные растворы найдены в интервале $0\leqslant c\leqslant 0{,}4$, во второй — при $0\leqslant c\leqslant 0{,}75$. Экстраполяция линейного участка зависимости $a(c)$ к чистому

ортованадату магния ($c=1$) в первой системе дает значение $a=0{,}8410$ нм, найденное нами ранее.

Еще в одной системе с участием ортованадата магния $(Mg_2VO_4)_c \times \times (MgV_2O_4)_{1-c}$ однофазное состояние шпинельных твердых растворов реализовано в области $0 \leqslant c \leqslant 0{,}6$. Параметр кристаллической решетки раствора монотонно уменьшается по мере разбавления раствора ортованадатом магния.

Наконец, в системе ортованадата железа с магниевым ферритом имеет место полная взаимная растворимость компонентов. Зависимость $a(c)$ характеризуется небольшим отрицательным отклонением от линейного хода.

Шпинельные твердые растворы реализуются, следовательно, в широком интервале концентраций. Вблизи ортованадата магния имеет место ограниченная растворимость компонентов.

Глава 3

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДОВ

Диссоциация и восстановление оксидов металлов в равновесных условиях отличаются специфическими особенностями, которые мы продемонстрируем на примере твердых растворов оксидов металлов, рассмотренных выше.

В зависимости от природы оксидов отнятие кислорода может осуществляться либо термической диссоциацией, либо при действии окислительно-восстановительных смесей (H_2+H_2O, $CO+CO_2$) при высокотемпературном нагреве. Отнятие кислорода в равновесных условиях предполагает крайне медленное течение процесса, когда составы газовой и твердых фаз переходят через ряд последовательных стадий, близких к равновесным [7, 201].

Схема последовательного отнятия кислорода от исходного образца — оксида шпинельного типа Me_3O_4 — может быть представлена в виде реакции

$$Me_3O_4+H_2=3MeO+H_2O, \qquad (3.1)$$

где Me — ионы металла одного или нескольких сортов. Здесь и далее за 100% принимается удаление четырех атомов кислорода на формульную единицу. Переходу шпинельного оксида в закисную фазу отвечает, следовательно, степень восстановления 25%. Дальнейшее отнятие кислорода приводит к образованию металлической фазы (сплава). 100% соответствует уравнение

$$3MeO+3H_2=3Me+3H_2O. \qquad (3.2)$$

Предполагается, что переходы $Me_3O_4 \rightarrow MeO$ и $MeO \rightarrow Me$ осуществляются в равновесных условиях последовательно друг за другом.

Отнятие последних порций кислорода восстановителем кинетически

затрудняется рядом обстоятельств: пространственным разделением оксида с восстановителем продуктами реакции («экранировкой»), спеканием последних в плотные черепки, значительной протяженностью диффузионных путей в слоях продуктов реакции и т. п. Для достижения полного восстановления подбирают оптимальную температуру опыта с целью подавления спекания, рекристаллизационных процессов, применяют промежуточное измельчение твердых продуктов [7].

Последовательность превращений (3.1) и (3.2) усложняется из-за отклонений от стехиометрического состава оксидов MeO. В этом случае первому этапу отвечает уравнение

$$Me_3O_4 + \frac{1-4x}{1-x} H_2 = \frac{3}{1-x} Me_{1-x}O + \frac{1-4x}{1-x} H_2O. \quad (3.3)$$

Он заканчивался не при 25%, а раньше. Кроме того, в шпинельном и вюститном твердых растворах могут содержаться компоненты, которые не восстанавливаются сколько-нибудь значительно при данных условиях опыта газообразными восстановителями (Mg_2TiO_4, Mn_2TiO_4, TiO_2, MgO, MnO, $MeTiO_3$ и др.). Поэтому на отдельных этапах и в конце восстановления в твердых продуктах присутствуют не две, а большее количество фаз.

3.1. СИСТЕМЫ Me—Fe—O

Анализ процессов диссоциации[1] начнем с систем Me—Fe—O. Фазовые равновесия в этих системах подробно рассмотрены Ю. Д. Третьяковым [2]. Проведем сравнительный анализ связи изменения равновесного давления кислорода с последовательностью кристаллохимических превращений в твердых фазах. Для простейшего феррита — феррита железа Fe_3O_4 — последовательность превращения при отнятии кислорода можно записать следующим образом:

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3FeO_{1+\Delta} + \frac{1-3\Delta}{2} O_2, \quad (3.4)$$

$$FeO_{1+\Delta} \rightarrow FeO_{1+\delta} + \frac{\Delta-\delta}{2} O_2, \quad (3.5)$$

$$FeO_{1+\delta} \rightarrow Fe + \frac{1+\delta}{2} O_2, \quad (3.6)$$

где величины Δ и δ характеризуют вюстит с максимальным отклонением от стехиометрии (в равновесии с магнетитом) и минимальным (в равновесии с железом) и при 1000° С, например, равны соответственно 0,13 и 0,05. Равновесные давления кислорода при диссоциации для реакций (3.4) и (3.6) в зависимости от температуры (в интервале 900—1200° С) приведены на рис. 3.1, *1, 2* [41]. По оси ординат отложены логарифмы равновесного давления кислорода, выраженного в паскалях.

---

[1] В дальнейшем для удобства термин «диссоциация» используется как для оксидов, отнятие кислорода от которых осуществляется только нагревом до высоких температур, так и для оксидов, для отнятия кислорода от которых применялись смеси $H_2 + H_2O$.

При отнятии кислорода от ферритов $MeFe_2O_4$ ($Me \equiv Mn$, Mg, Co, Ni), у которых ферритообразующий оксид MeO растворяется в вюстите, процесс диссоциации может протекать по двум предельным схемам [202]:

$$MeFe_2O_4 \rightarrow (MeO)_p + 2(FeO)_p^* + \frac{1}{2} O_2, \tag{3.7}$$

$$3(MeFe_2O_4)_p \rightarrow 2(Fe_3O_4)_p + 2MeO + \frac{1}{2} O_2. \tag{3.8}$$

Уравнения (3.7) и (3.8) нормированы на 0,5 моля O_2, знак р означает, что оксиды образуют твердый раствор. В реакции (3.7) все двухвалентное железо при отнятии кислорода перешло в вюститную фазу. В реакции (3.8) ионы Fe^{2+} остаются в шпинельной фазе, а в качестве самостоятельной выпадает оксид MeO, который становится избыточным для шпинельной структуры. Осложнения, связанные с взаимной растворимостью Me_3O_4 и MeO, не рассматриваем, так как в обсуждаемой области температур эта растворимость, как правило, невелика.

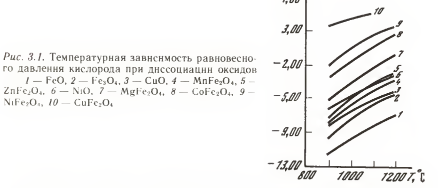


Рис. 3.1. Температурная зависимость равновесного давления кислорода при диссоциации оксидов *1* — FeO, *2* — Fe_3O_4, *3* — CuO, *4* — $MnFe_2O_4$, *5* — $ZnFe_2O_4$, *6* — NiO, *7* — $MgFe_2O_4$, *8* — $CoFe_2O_4$, *9* — $NiFe_2O_4$, *10* — $CuFe_2O_4$

Экспериментальное изучение показало [7], что в действительности чаще всего имеет место одновременное развитие обеих реакций:

$$2(MeFe_2O_4)_p \rightarrow (Fe_3O_4)_p + 2(MeO)_p + (FeO)_p + \frac{1}{2} O_2 \tag{3.9}$$

(как и раньше, нормировано на 1/2 моля O_2), когда двухвалентное железо распределяется между шпинельной и вюститной фазами.

На любой промежуточной стадии диссоциации реакции (3.7)—(3.9) отображаются, как можно видеть, следующими уравнениями:

$$MeFe_2O_4 \rightarrow 3m Me_{1/3}Fe_{2/3}O + (1-m)\, MeFe_2O_4 + \frac{m}{2} O_2, \tag{3.10}$$

$$MeFe_2O_4 \rightarrow 3m MeO + (1-m)\, Me_{\frac{1-3m}{1-m}} Fe^{2+}_{\frac{2m}{1-m}} Fe_2^{3+} O_4 + \frac{m}{2} O_2, \tag{3.11}$$

---

* Для простоты уравнений дефектность вюститной фазы не учитывается.

$$MeFe_2O_4 \to 3mMe_xFe^{2+}_{1-x}O + (1-m)\ Me_{\frac{1-3mx}{1-m}}Fe^{2+}_{\frac{3mx-m}{1-m}}Fe^{3+}_2O_4 + \frac{m}{2}O_2, \quad (3.12)$$

где слева помещен исходный феррит, а справа — продукты его диссоциации. Величина m характеризует степень отнятого от исходного феррита кислорода. Уравнения (3.10) и (3.11) соответствуют процессам, когда двухвалентное железо находится или в вюститной (3.10), или в шпинельной (3.11) фазах. Уравнение же (3.12) отвечает случаю распределения двухвалентного железа между шпинельной и вюститной фазами. Параметром этого распределения, характеризующим специфику системы, является величина x.

3.1.1. Ферриты марганца и магния

В случае, когда MeO — оксид, отнятие кислорода от которого термической диссоциацией или с помощью окислительно-восстановительных смесей H_2+H_2O, $CO+CO_2$ при температурах опытов 900—1200° С практически заторможено (ничтожно малые равновесные давления кислорода), процесс при $m=1$ характеризуется полным переходом шпинельной фазы в вюститную. На начальных стадиях (1% отнятого кислорода) величина x для марганцевого и магниевого ферритов составляет 0,90. Равновесное давление кислорода при диссоциации этих ферритов для разных температур показано на рис. 3.1, *4,7* [203, 204]. В дальнейшем (после исчезновения шпинельной фазы) вюститная фаза диссоциирует с образованием металлического железа и закиси марганца или магния:

$$3Me_{1/3}Fe_{2/3}O \to MeO + 2Fe + O_2. \quad (3.13)$$

3.1.2. Ферриты кобальта и никеля

В случае, когда окисел MeO в условиях опытов отдает кислород (CoO, NiO), процесс диссоциации феррита протекает иначе. Существенным отличием от систем 1-го типа является то, что вюститная фаза $Me_xFe_{1-x}O$ или MeO диссоциирует с образованием сплава Me_yFe_{1-y} или Me раньше, чем исчезает шпинельная фаза. Действительно, равновесия

$$CoO \to Co + \frac{1}{2}O_2, \quad (3.14)$$

$$NiO \to Ni + \frac{1}{2}O_2 \quad (3.15)$$

осуществляются при P_{O_2}, больших, чем равновесие (3.4), и, следовательно, имеются термодинамические предпосылки для их развития наряду с реакциями диссоциации шпинельных твердых растворов кобальтового или никелевого ферритов с магнетитом (см. рис. 3.1, *3, 6, 8, 9*) [107, 205, 206].

Таким образом, имеет место наложение двух равновесий: шпинель-вюститная фаза и вюститная фаза—металл (сплав). Рассмотрим для примера подробнее диссоциацию $NiFe_2O_4$ по данным М. Т. Кушко [207]. В начале процесса продуктом диссоциации является чистая закись никеля, а двухвалентное железо остается в шпинельной фазе:

$$NiFe_2O_4 \to (1-m)\ Ni_{\frac{1-3m}{1-m}}Fe^{2+}_{\frac{2m}{1-m}}Fe^{3+}_2O_4 + 3mNiO + \frac{m}{2}O_2. \quad (3.16)$$

При $m = 0{,}26$ (6,5%) первый этап заканчивается

$$NiFe_2O_4 \rightarrow 0{,}74\,(NiFe_2O_4)_{0,30}\,(Fe_3O_4)_{0,70} + 0{,}78NiO + 0{,}13O_2. \qquad (3.17)$$

Равновесное давление P_{O_2} в системе снижается до характерного для реакции (3.15) (см. рис. 3.1, *9, 6*), и на втором этапе (6,5—26%) образуется металлический никель

$$0{,}78NiO \rightarrow 0{,}78Ni + 0{,}39O_2, \qquad (3.18)$$

а после израсходования всей закиси никеля продолжает диссоциировать шпинельный твердый раствор, но теперь уже до металла (26—43%):

$$0{,}74\,(NiFe_2O_4)_{0,30}\,(Fe_3O_4)_{0,70} \rightarrow 0{,}68Fe_3O_4 + 0{,}38Ni_{0,78}Fe_{0,22} + 0{,}65O_2, \qquad (3.19)$$

т. е. никелевый феррит из раствора и в условиях контакта с металлической фазой диссоциирует непосредственно до металла, минуя закисную фазу. В этом состоит вторая важная особенность равновесий с участием твердых растворов оксидов. Последовательность превращений при диссоциации магнетита (3.19) рассмотрена ранее.

Таким образом, можно заключить, что рассмотренные ферриты диссоциируют по схеме (3.12), приближаясь к схеме (3.11) в ряду $MnFe_2O_4 \rightarrow MgFe_2O_4 \rightarrow CoFe_2O_4 \rightarrow NiFe_2O_4$. В этой же последовательности растет P_{O_2} при диссоциации ферритов и увеличивается отличие от P_{O_2} при диссоциации магнетита (см. рис. 3.1).

3.1.3. Цинковый феррит

Оксид цинка ZnO не образует заметной области твердых растворов с вюститом. По мере отнятия кислорода образующееся двухвалентное железо остается в шпинельной фазе (в виде магнетита), а в качестве самостоятельного продукта выпадает оксид цинка

$$ZnFe_2O_4 \rightarrow (1-m)\,Zn_{\frac{1-3m}{1-m}}Fe^{2+}_{\frac{2m}{1-m}}Fe^{3+}_2O_4 + 3mZnO + \frac{m}{2}O_2. \qquad (3.20)$$

При $m = 1/3$, как следует из (3.20), шпинельная фаза представляет собой чистый магнетит. Температурная зависимость равновесного давления кислорода показана на рис. 3.1, *5* [208]. Равновесное давление кислорода по мере диссоциации снижается от характерного для $ZnFe_2O_4$ до характерного для Fe_3O_4, диссоциация которого рассмотрена ранее. Следовательно, здесь реализуется схема (3.11).

3.1.4. Медный феррит

По сравнению с рассмотренными этот феррит имеет наибольшие P_{O_2} при диссоциации (рис. 3.1, *10*). Оксид меди также характеризуется большими P_{O_2} по сравнению с таковыми для оксида железа. По данным А. Г. Залазинского [209], вначале имеет место образование одновалентной меди, которая частично остается в шпинели, а другая часть совместно с трехвалентным железом выделяется в виде самостоятельной фазы $CuFeO_2$:

$$CuFe_2O_4 \rightarrow (1-m)\left[(CuFe_2O_4)_{\frac{1-2m}{1-m}}\,(Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4)_{\frac{m}{1-m}}\right] + 1{,}5mCuFeO_2 + \frac{m}{2}O_2. \qquad (3.21)$$

При $m=0,5$ (12,5%) шпинельная фаза переходит в чистый феррит одновалентной меди $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, который затем диссоциирует по схеме

$$0{,}5Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4 \rightarrow 0{,}5(1-m)\times$$
$$\times\left[(Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4)_{\frac{1-3m}{1-m}}(Fe_3O_4)_{\frac{2m}{1-m}}\right]+0{,}75mCuFeO_2+\frac{m}{4}O_2. \qquad (3.22)$$

При $m=0,26$ состав шпинели приближается к $(Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4)_{0,30}(Fe_3O_4)_{0,70}$, после чего диссоциирует фаза $CuFeO_2$ до металлической меди и шпинельного твердого раствора указанного состава. Последний (после израсходования $CuFeO_2$) диссоциирует до меди и магнетита.

Таким образом, чем значительнее по P_{O_2} отличается феррит $MeFe_2O_4$ от магнетита Fe_3O_4, тем больше ионов Me^{2+} уходит в вюститную фазу (больше ионов Fe^{2+} остается в шпинельной фазе). Так, при переходе от $MnFe_2O_4$ к $NiFe_2O_4$ все большее количество ионов Fe^{2+} остается в шпинели, а при диссоциации $CuFe_2O_4$ вначале образуются ионы Cu^{1+}, ионы же Fe^{3+} переходят в продукт диссоциации. Иными словами, реализуется такой путь, при котором быстрее достигается снижение P_{O_2}.

Рассмотренные особенности проявляются и при диссоциации твердых растворов ферритов с ортотитанатами.

3.2. СИСТЕМА Mg—Ti—Fe—O

Простейшим шпинельным оксидом в этой системе является ортотитанат железа Fe_2TiO_4.

3.2.1. Ортотитанат железа Fe_2TiO_4

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации Fe_2TiO_4 при 1000° С представлено на рис. 3.2. Можно выделить четыре участка. На первом из них (0—2,5%) $\lg P_{O_2}$ уменьшается от —9,70 до —10,5. Второму (2,5—25%) и четвертому (28—50%) участкам отвечают горизонтальные площадки, расположенные при значениях $\lg P_{O_2}=-10{,}50$ и $-11{,}45$ соответственно. На третьем участке (25—28%) наблюдается, как и на первом, уменьшение равновесного давления кислорода. Рентгенографический анализ (табл. 7) показал, что на первом участке в продуктах диссоциации наблюдаются шпинельная фаза и незначительное количество металлического

Таблица 7

Результаты рентгенографического фазового анализа продуктов диссоциации Fe_2TiO_4 в равновесных условиях при 1000 °С

Отнятый кислород	Фаза			
	шпинельная, нм	$FeTiO_3$	TiO_2	Fe, нм
0	0,8534	—	—	—
3,0	0,8535	—	—	+
9,7	0,8535	+	—	0,2865
24,8	—	+	—	0,2865
28,0	—	+	—	0,2865
35,5	—	+	+	0,2865
49,8	—	—	+	0,2865

железа. На втором участке в равиовесии сосуществуют шпииельная фаза, ильмеиит и железо. На третьем и четвертом участках иа реитгеиограммах твердых продуктов диссоциации присутствуют лииии $FeTiO_3$, TiO_2, Fe.

Наличие первого и третьего участков иа рис. 3.2 показывает, что ортотитаиату железа Fe_2TiO_4 и ильмениту $FeTiO_3$ свойствениа некоторая иестехиометрия. Так, процесс отнятия кислорода при 2,5% можно записать уравиением

$$Fe_2TiO_4+0{,}10H_2=Fe_{1,90}Ti_{1,00}O_{3,90}+0{,}10Fe+0{,}10H_2O. \quad (3.23)$$

Состав в (3.23) можно, с другой стороиы, представить в виде $(Fe_2TiO_4)_{0,90}\times\times(FeTiO_3)_{0,10}$, т. е. как твердый раствор ильмеиита в ортотитаиате железа. На существоваиие ограиичеииой растворимости $FeTiO_3$ в Fe_2TiO_4 указывалось раиее [210]. Согласно иашим даиным, в 1 моле ортотитаната железа при 1000° С растворяется 0,11 моля ильмеиита.

Рис. 3.2. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации (1000° С) Fe_2TiO_4

На втором участке (2,5—25%) шпииельный твердый раствор предельного состава диссоциирует с образованием ильмеиита и металлического железа. К концу участка (25%) уравиеиие реакции запишется в виде

$$Fe_2TiO_4+H_2=FeTiO_3+Fe+H_2O. \quad (3.24)$$

Третий участок (25—28%) соответствует равновесию газовой фазы с ильмеиитом разного состава в области гомогеииости. При 28% уравиеиие реакции имеет вид

$$Fe_2TiO_4+1{,}12H_2=Fe_{0,88}Ti_{1,00}O_{2,88}+1{,}12Fe+1{,}12H_2O. \quad (3.25)$$

Предельиый состав нестехиометрического ильменита можно представить, с другой стороны, формулой $(FeTiO_3)_{0,88}(TiO_2)_{0,12}$, из которой следует, что в 1 моле ильменита при 1000° С растворяется до 0,14 моля TiO_2.

Накоиец, иа четвертом участке (28—50%) в равиовесии сосуществуют твердый раствор двуокиси титаиа в ильмеиите постоянного (предельиого) состава, двуокись титаиа и железо. Конечиыми продуктами диссоциации являются TiO_2 и Fe. Заметиой диссоциации двуокиси титаиа при 1000° С ие найдено [211].

3.2.2. Система (Fe_2TiO_4) (Fe_3O_4)

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации твердых растворов ортотитаната железа с магнетитом рассмотрим (рис. 3.3) на примере состава $(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}$. На кривой изменения $\lg P_{O_2}$ выделяются пять участков. На первом из них, расположенном в интервале 0—14% отнятого кислорода, происходит резкое падение равновесного давления кислорода от значений $\lg P_{O_2}$ —8,00 до —9,80. Второму участку (14,0—66,7%) отвечает практически постоянное значение $\lg P_{O_2}$, равное —9,80. На третьем участке (66,7—70,0%) наблюдается заметное уменьшение $\lg P_{O_2}$ до —10,60 при 70%. Наконец, четвертому (70—77,5%) и пятому (77,5—85,0%) участкам отвечают практически постоянные значения $\lg P_{O_2}$, равные —10,60 и —11,50 соответственно.

Рентгенографический анализ твердых продуктов диссоциации показал, что на первом участке в равновесии находятся шпинельный твердый раствор переменного состава (концентрация ортотитаната железа растет, см. рис. 3.3, *2*) и закисная фаза. Увеличение параметра ее кристаллической решетки обусловлено постепенным изменением состава от характерного для закиси железа, равновесной с магнетитом (с максимальным отклонением от стехиометрического соотношения), до характерного для закиси железа, равновесной с металлом (с минимальным отклонением от стехиометрического соотношения). На втором участке в твердых продуктах присутствуют шпинельная и закисная фазы и металлическое железо, на третьем равновесие осуществляется между шпинельным твердым раствором и железом. На четвертом участке наряду со шпинельной фазой и железом появляется ромбоэдрическая фаза ильменитного типа, а на пятом сосуществуют ромбоэдрическая фаза, рутил и железо. Конечными продуктами являются рутил и металлическое железо.

Принимая во внимание соблюдение материального баланса, запишем отнятие кислорода на первом участке с помощью уравнений

$$(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}+mH_2= \qquad (3.26)$$

$$=\frac{0,3}{c}\left[(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}\right]+\frac{3c-0,9}{c}\,FeO_{\frac{4c-mc-1,2}{3c-0,9}}+mH_2O,$$

$$(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}+mH_2= \qquad (3.27)$$

$$=\left(1-\frac{m}{1-3\delta}\right.\left[(Fe_2TiO_4)_{\frac{0,3-0,9\delta}{1-3\delta-m}}(Fe_3O_4)_{\frac{0,7-2,1\delta-m}{1-3\delta-m}}\right]+$$

$$+\frac{3m}{1-3\delta}FeO_{1+\delta}+mH_2O.$$

В (3.26) количество и составы твердых фаз выражены через c — концентрацию шпинельного твердого раствора и величину m, а в (3.27) — через параметр δ, характеризующий отклонение вюститной фазы от стехиометрического состава и ту же величину m.

Используя экспериментальные значения (см. рис. 3.3), литературные данные о зависимости параметра решетки вюститной фазы от величины δ [4] в совокупности с линейной зависимостью $a(c)$ в твердых растворах ортотитаната с магнетитом (см. гл. 2), можно по любому из уравнений

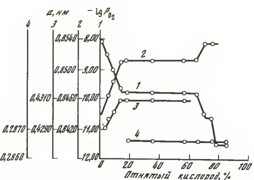


Рис. 3.3. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (2), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}$

(3.26), (3.27) вычислить составы равновесных твердых фаз при любом количестве отнятого кислорода. Заметим, что (3.27) целесообразнее применять для расчета составов в конце участка, когда количество вюститной фазы становится достаточным для надежной экстраполяции при нахождении параметра кристаллической решетки. По той же причине в начале участка лучше использовать (3.26). Результаты расчетов (усредненные) приведены в табл. 8.

Из таблицы следует, что в конце первого участка (14%) шпинельная фаза имеет состав $(Fe_2TiO_4)_{0,90}(Fe_3O_4)_{0,10}$, а состав вюститной фазы соответствует таковому для равновесия с железом.

На втором участке параметры решеток всех трех фаз остаются постоянными, что свидетельствует о неизменности состава шпинельной и вюститной фаз. Последняя к концу участка исчезает. На третьем участке происходит дальнейшее обогащение шпинельного твердого раствора ортотитанатом железа. Чистый Fe_2TiO_4 реализуется при 70% (см. рис. 3.3.*2*)

$$(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}+2,8OH_2=0,30Fe_2TiO_4+2,10Fe+2,80H_2O. \quad (3.28)$$

Дальнейшее течение процесса аналогично описанному в п. 3.2.1.

Наблюденные фазовые соотношения подтверждают характер изменения равновесного давления кислорода (см. рис. 3.3,*1*). Так, на первом участке уменьшение P_{O_2} обусловлено уменьшением концентрации магнетита в твердом растворе. Второй участок отвечает равновесию (3.6). На третьем участке изменение P_{O_2} связано с дальнейшим уменьшением содержания магнетита. Значения $\lg P_{O_2}$ на четвертом и пятом участках отвечают равно-

Таблица 8

Параметры c и δ, характеризующие состав равновесных твердых фаз, образующихся при диссоциации твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}$

Отнятый кислород, %	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
c	0,30	0,34	0,39	0,46	0,53	0,63	0,76	0,90
δ	—	0,115	0,108	0,101	0,088	0,070	0,069	0,054

весиям ортотитаната с ильменитом и железом и ильменита с рутилом и железом (п. 3.2.1).

Аналогичные закономерности наблюдаются при восстановлении твердых растворов ортотитаната железа с магнетитом составов, отличных от рассмотренного.

3.2.3. Система $(Fe_2TiO_4)_t\,(Mg_2TiO_4)_{1-t}$

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации двух ортотитанатов рассмотрим на примере состава $(Fe_2TiO_4)_{0,6}(Mg_2TiO_4)_{0,4}$. Результаты для 1000° С приведены на рис. 3.4. Характер изменения P_{O_2} указывает на то, что в твердых фазах происходит постепенное изменение состава по мере отнятия кислорода. Можно выделить два участка. Первый заканчивается при 25%, второй — около 30%. Дальнейшего отнятия кислорода при выбранных условиях опыта не наблюдается.

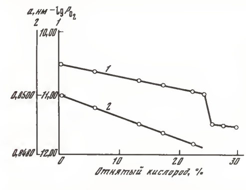


Рис. 3.4. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметра кристаллической решетки шпинельной фазы (*2*) при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,6} \times \times (Mg_2TiO_4)_{0,4}$

Рентгенографический анализ твердых продуктов диссоциации показал, что на первом участке в равновесии сосуществуют шпинельная — твердый раствор ортотитанатов железа и магния, ромбоэдрическая — твердый раствор ильменита $FeTiO_3$ с гейкелитом $MgTiO_3$ фазы и металлическое железо. Состав растворов по мере отнятия кислорода меняется. Их изменение на первом участке можно представить уравнением

$$(Fe_2TiO_4)_{0,6}\,(Mg_2TiO_4)_{0,4} + mH_2 = (1-m)\,Fe_xMg_{2-x}TiO_4 + + mMg_{\frac{0,8-(2-x)(1-m)}{m}}Fe_{1-\frac{0,8-(2-x)(1-m)}{m}}TiO_3 + mFe + mH_2O. \quad (3.29)$$

Используя правило аддитивности для твердых растворов ортотитанатов (см. рис. 2.4), можно по данным рис. 3.4 определить состав шпинельной фазы на разных стадиях отнятия кислорода. Зная же величину *x*, можно вычислить и состав ромбоэдрической фазы (3.29). Результаты расчетов представлены в табл. 9, из которой следует, что шпинельная фаза по мере отнятия кислорода постепенно обогащается ортотитанатом магния. В ромбоэдрической фазе в начале процесса присутствует более 40% ильменита, в ходе восстановления его содержание монотонно уменьшается и к концу участка составляет 20%.

На втором участке (25—30%) в равновесии сосуществуют ромбоэдрическая фаза, металлическое железо и двуокись титана. При 30% процесс

Таблица 9

Состав равновесных твердых продуктов, образующихся при отнятии кислорода от твердого раствора при 1000 °С $(Fe_2TiO_4)_{0,6}$ $(Mn_2TiO_4)_{0,4}$

Отнятый кислород, %	Фаза			
	шпинельная	ромбоэдрическая	TiO_2	Fe
0	$Fe_{1,20}Mg_{0,8}TiO_4$		—	—
5	$0,8\ Fe_{1,14}Mg_{0,86}TiO_4$	$0,2Mg_{0,56}Fe_{0,44}TiO_3$	—	0,2
10	$0,6Fe_{1,08}Mg_{0,92}TiO_4$	$0,4Mg_{0,62}Fe_{0,38}TiO_3$	—	0,4
15	$0,4Fe_{1,00}Mg_{1,00}TiO_4$	$0,6Mg_{0,67}Fe_{0,33}TiO_3$	—	0,6
20	$0,2Fe_{0,92}Mg_{1,08}TiO_4$	$0,8Mg_{0,72}Fe_{0,28}TiO_3$	—	0,8
25	—	$1,0Mg_{0,80}Fe_{0,20}TiO_3$	—	1,0
30	—	$0,8MgTiO_3$	0,2	1,2

заканчивается:

$$(Fe_2TiO_4)_{0,6}\ (Mg_2TiO_4)_{0,4}+1,2H_2=0,8MgTiO_3+0,2TiO_2+1,2Fe+ +1,2H_2O. \qquad (3.30)$$

Таким образом, при отнятии кислорода от твердых растворов ортотитанатов железа и магния происходит выделение ромбоэдрической фазы с соотношением металлов в ней, сильно отклоняющимся от характерного для исходного шпинельного состава.

Постепенное уменьшение P_{O_2} на первом участке объясняется уменьшением содержания ортотитаната железа в шпинельной фазе и увеличением содержания гейкелита $MgTiO_3$ в ромбоэдрической фазе. Переход к равновесию ромбоэдрической фазы с рутилом и железом сопровождается скачком в величине P_{O_2}.

3.2.4. Система $(Fe_2TiO_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c}$

Анализ равновесия в этой системе проведем на примере состава $(Fe_2TiO_4)_{0,6}$ $(MgFe_2O_4)_{0,4}$. Изменение равновесного давления кислорода и параметров кристаллических решеток сосуществующих твердых фаз представлено на рис. 3.5. Можно выделить четыре участка. На первом из них происходит линейное уменьшение $\lg P_{O_2}$ (0—10%) от —8,75 до —9,85. Второй (10—40%), третий (40—55%) и четвертый (55—60%) представляют собой слабонаклонные участки, начала которых расположены соответственно при значениях $\lg P_{O_2}$: —9,85; —10,60; —11,50.

Рентгенографический анализ показал, что на первом участке в равновесии сосуществуют шпинельная и закисная фазы. Последняя представляет собой твердый раствор оксида магния с закисью железа. На втором участке в равновесии находятся шпинельная и закисная фазы и металлическое железо. К концу участка закисная фаза исчезает. На третьем участке рентгенографически обнаруживаются шпинельная фаза, ромбоэдрическая типа $MeTiO_3$ и железо. Наконец, на четвертом участке равновесие осуществляется между ромбоэдрической фазой и железом.

Состав фаз на первом участке можно найти из уравнения

$$(Fe_2TiO_4)_{0,6}\ (MgFe_2O_4)_{0,4}+mH_2= \qquad (3.31)$$

$$=(1-m)\,Mg_{\frac{0,4-3mx}{1-m}}\,Ti_{\frac{0,6}{1-m}}\,Fe_{\frac{2+3mx}{1-m}}\,O_4+3mMg_xFe_{1-x}O+mH_2O.$$

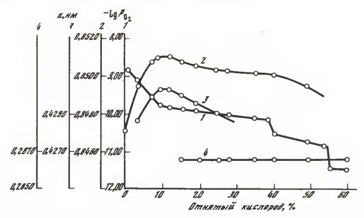


Рис. 3.5. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,6}(MgFe_2O_4)_{0,4}$

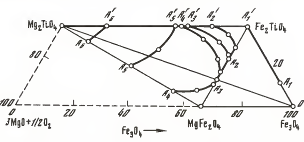


Рис. 3.6. Изменение состава шпинельной фазы при диссоциации (1000° С) твердых растворов

A_1A_1' — $(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}$, A_2A_2' — $(Fe_2TiO_4)_{0,6}(MgFe_2O_4)_{0,4}$, A_3A_3' — $(Mg_2TiO_4)_{0,33}\times$ $\times(Fe_3O_4)_{0,67}$, A_4A_4' — $(Mg_2TiO_4)_{0,2}(MgFe_2O_4)_{0,8}$, A_5A_5' — $(Mg_2TiO)_{0,5}$ — $(MgFe_2O_4)_{0,5}$, A_6A_6' — $(Mg_2TiO_4)_{0,8}(MgFe_2O_4)_{0,2}$

Считая, что параметр решетки вюститного твердого раствора меняется с концентрацией линейно [204], по экспериментальным данным (см. рис. 3.5, *3*) можно определить его состав. Используя найденное значение *x*, легко по уравнению (3.31) вычислить содержание ионов металлов в шпинельной фазе при любой степени отнятого кислорода. Так, при 10% (конец первого участка) уравнение (3.31) примет вид

$$(Fe_2TiO_4)_{0,6}\ (MgFe_2O_4)_{0,4}+0{,}4H_2=$$
$$=0{,}6(Fe_2TiO_4)_{0,81}\ (Mg_2TiO_4)_{0,19}+1{,}2Mg_{0,14}Fe_{0,86}O+0{,}4H_2O. \qquad (3.32)$$

Шпинельная фаза, следовательно, в конце участка представляет собой твердый раствор ортотитанатов железа и магния. На втором участке происходит восстановление железа из закисного твердого раствора. Вместе с тем взаимодействие оксида магния со шпинельной фазой приводит к вытеснению эквивалентного количества закиси железа в вюститную фазу. К концу участка оксид магния полностью переходит в шпинельный твердый раствор, а закисная фаза восстанавливается до металла. Соот-

ветствующее уравнение реакции (при 40%) можно записать так:

$$(Fe_2TiO_4)_{0,6}\ (MgFe_2O_4)_{0,4}+1{,}6H_2=$$
$$=0{,}6(Fe_2TiO_4)_{0,67}\ (Mg_2TiO_4)_{0,33}+1{,}2Fe+1{,}6H_2O. \qquad (3.33)$$

Дальнейшая схема процесса не отличается от рассмотренной в п. 3.2.3.

Найденные фазовые соотношения удовлетворительно объясняют характер изменения равновесного давления P_{O_2} по мере отнятия кислорода (см. рис. 3.5, *1*). На первом участке падение P_{O_2} обусловлено уменьшением содержания магниевого феррита и увеличением концентрации ортотитаната железа в шпинельном твердом растворе. Площадка, отвечающая второму участку, расположена на уровне, характерном для равновесия при восстановлении железа из магнезиовюстита [203]:

$$(FeO)_p \rightarrow Fe+\frac{1}{2}O_2. \qquad (3.34)$$

Третий и четвертый участки расположены при таких значениях P_{O_2}, которые близки для соответствующих реакций в п. 3.2.3.

Изменение состава шпинельной фазы по мере отнятия кислорода показано на рис. 3.6. Исходный состав $(Fe_2TiO_4)_{0,6}\ (MgFe_2O_4)_{0,4}$ расположен на линии твердых растворов $MgFe_2O_4$—Fe_2TiO_4 и изображается точкой A_2. В дальнейшем по мере отнятия кислорода фигуративная точка, изображающая состав шпинельной фазы, перемещается по линии A_2A_2, выходит на разрез Fe_2TiO_4—Mg_2TiO_4 (3.33) и движется в сторону Mg_2TiO_4.

3.2.5. Система $(Mg_2TiO_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c}$

Равновесные давления кислорода при 1000° С для составов, отвечающих $c=0{,}8$; 0,5; 0,2, представлены на рис. 3.7. Можно выделить два участка. Характер и протяженность участков зависят от состава растворов. Первый участок характеризуется резким уменьшением равновесного давления кислорода и заканчивается при 5; 12,5; 20% отнятого кислорода для твердых растворов с начальной концентрацией $c=0{,}8$; 0,5; 0,2 соответственно. Второй участок отличается относительно слабым уменьшением P_{O_2} и заканчивается при 15,0; 37,5; 60% отнятого кислорода. Для всех трех составов равновесные давления кислорода в конце второго участка близки между собой.

На рис. 3,8 приведены значения $\lg P_{O_2}$ по мере отнятия кислорода от твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,5}\ (MgFe_2O_4)_{0,5}$ при 900, 1000 и 1100° С. Повышение температуры на 100° приводит к увеличению равновесного давления кислорода в 100 раз.

На рис. 3.9 представлено изменение параметров решеток сосуществующих в равновесии твердых фаз для всех трех составов. Параметр решетки шпинельной фазы на первом участке растет, затем начинает уменьшаться, приближаясь к значению, характерному для чистого ортотитаната магния. Рентгенографический фазовый анализ твердых продуктов диссоциации в совокупности с данными рис. 3.9 позволяет наметить следующее течение процесса. Для твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,8}\ (MgFe_2O_4)_{0,2}$ первый участок заканчивается при 5%, чему отвечает уравнение

$$(Mg_2TiO_4)_{0,8}\ (MgFe_2O_4)_{0,2}+0{,}10H_2=$$
$$=0{,}8(Mg_2TiO_4)_{0,75}\ (Fe_2TiO_4)_{0,25}+0{,}6MgO+0{,}10H_2O. \qquad (3.35)$$

На втором участке происходит образование металлического железа

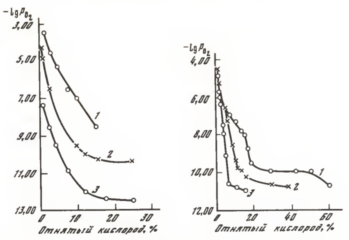


Рис. 3.7 Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации (1000° С) твердых растворов

1 — $(Mg_2TiO_4)_{0,2}(Mg_2TiO_4)_{0,8}$, *2* — $(Mg_2TiO_4)_{0,5}(MgFe_2O_4)_{0,5}$, *3* — $(Mg_2TiO_4)_{0,8} \times$ $\times (MgFe_2O_4)_{0,2}$

Рис. 3.8. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,5}(MgFe_2O_4)_{0,5}$

При *T*°, С: *1* — 1100, *2* — 1000, *3* — 900

за счет шпинельного твердого раствора. Шпинельная фаза обогащается ортотитанатом магния вследствие взаимодействия с находящимся в контакте оксидом магния, о чем и свидетельствует уменьшение параметра решетки шпинели (см. рис. 3.9, *1*). Для твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,5}\ (MgFe_2O_4)_{0,5}$ при 12,5% отнятого кислорода справедливо уравнение

$$(Mg_2TiO_4)_{0,5}\ (MgFe_2O_4)_{0,5} + 0{,}5H_2 = \\ = 0{,}5(Mg_2TiO_4)_{0,40}\ (Fe_2TiO_4)_{0,60} + 1{,}5Mg_{0,73}Fe_{0,27}O + 0{,}5H_2O. \quad (3.36)$$

Это уравнение, как и (3.35), подтверждается тем, что параметр решетки шпинельной фазы на этой стадии отнятия кислорода совпадает с найденным для этого состава из рис. 3.9,*б*, *1* (в точке максимума). Для обоих составов обнаружение вюститной фазы сильно затрудняется тем обстоятельством, что параметр ее кристаллической решетки ровно вдвое меньше параметра решетки шпинельной фазы и поэтому линии на рентгенограммах накладываются.

На втором участке (12,5—40%), как и для предыдущего состава, происходит образование металлического железа как за счет шпинельной, так и закисной фаз. Шпинельная фаза обогащается ортотитанатом магния за счет взаимодействия с оксидом магния из вюститной фазы. Параметр решетки шпинельной фазы уменьшается (см. рис. 3.9,*б*).

Для твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,2}\ (MgFe_2O_4)_{0,8}$ состав фаз на первом участке находится из уравнения

$$(Mg_2TiO_4)_{0,2}\ (MgFe_2O_4)_{0,8} + mH_2 = \\ = (1-m)Mg_{\frac{1,2-3mx}{1-m}}\ Fe_{\frac{1,6-m-3mx}{1-m}}\ Ti_{\frac{0,2}{1-m}}\ O_4 + 3mMg_xFe_{1-x}O + mH_2O. \quad (3.37)$$

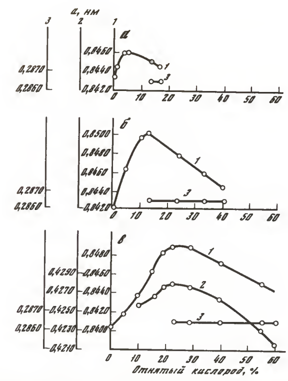


Рис. 3.9. Изменение параметров кристаллических решеток шпинельной (*1*), закисной (*2*) и металлической (*3*) фаз при диссоциации (1000° С) твердых растворов *а* — $(Mg_2TiO_4)_{0,8}(MgFe_2O_4)_{0,2}$, *б* — $(Mg_2TiO_4)_{0,5}(MgFe_2O_4)_{0,5}$, *в* — $(Mg_2TiO_4)_{0,2}\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{0,8}$

Полагая, как и раньше, что параметр решетки вюститного твердого раствора меняется с концентрацией линейно [204], состав его можно определить по экспериментальным данным (рис. 3.9.*б*). Используя найденное значение *x*, по (3.37) вычисляли концентрацию ионов металлов в шпинельной фазе. Так, при 5% отнятого кислорода образовавшегося двухвалентного железа достаточно для замещения магния в ортотитанате:

$$(Mg_2TiO_4)_{0,2}\ (MgFe_2O_4)_{0,8}+0,2H_2= \\ =0,8(Fe_2TiO_4)_{0,25}\ (MgFe_2O_4)_{0,75}+0,6MgO+0,2H_2O. \qquad (3.38)$$

При 20% отнятого кислорода все железо переходит в двухвалентное состояние:

$$(Mg_2TiO_4)_{0,2}\ (MgFe_2O_4)_{0,8}+0,8H_2= \\ =0,2(Fe_2TiO_4)_{0,64}\ (Mg_2TiO_4)_{0,36}+2,4Mg_{0,47}Fe_{0,53}O+0,8H_2O. \qquad (3.39)$$

Уравнения (3.38) и (3.39) подтверждаются тем, что параметры решетки шпинельных фаз на этих стадиях отнятия кислорода (рис. 3.9, *в*, *1*) хорошо согласуются со значениями, найденными для этих составов при непосредственном синтезе ортотитанатов магния и железа (см. рис. 2.4).

При дальнейшем отнятии кислорода (после 20%) происходит изменение

состава вюститной и шпинельной фаз с образованием металлического железа. По мере уменьшения равновесного давления кислорода шпинельная фаза обогащается ортотитанатом магния за счет взаимодействия с окисью магния (из вюститной фазы). Вюститная фаза приближается к чистому оксиду MgO.

Конечными продуктами для всех трех составов являются ортотитанат магния, оксид магния и железо:

$$(Mg_2TiO_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c}+3(1-c)H_2= \\ cMg_2TiO_4+(1-c)MgO+(2-2c)Fe+3(1-c)H_2O. \qquad (3.40)$$

Графически изменение состава шпинельной фазы в концентрационном треугольнике на рис. 3.6 для $c=0{,}2$; 0,5; 0,8 отображается движением фигуративных точек по линиям A_4A_4', A_5A_5', A_6A_6'. Точки A_4, A_5, A_6 отвечают исходным составам. Точки A_4'; A_5', A_6', расположенные на линии Mg_2TiO_4—Fe_2TiO_4, характеризуют состав шпинельных фаз в конце первого участка (20,0; 12,5; 5,0%). Дальнейшему течению процесса отвечает перемещение фигуративных точек по линии Mg_2TiO_4—Fe_2TiO_4 в сторону чистого ортотитаната магния.

Предложенная схема диссоциации объясняет наблюденный характер уменьшения равновесного давления кислорода. Так, резкий спад P_{O_2} на первом участке связан с уменьшением содержания магниевого феррита в шпинельной фазе. Незначительное уменьшение P_{O_2} на втором участке согласуется с найденным при диссоциации твердых растворов ортотитанатов магния и железа (п. 3.2.3).

3.2.6. Система $(Mg_2TiO_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-c}$

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации твердых растворов в этой системе проследим на примере состава $(Mg_2TiO_4)_{0,33}\ (Fe_3O_4)_{0,67}$. На рис. 3.10 представлены результаты для различных температур. Остановимся подробнее на данных, относящихся к 1000° С. Вся кривая может быть разделена на два участка. На первом из них (0—17%) наблюдается резкое падение равновесного давления кислорода $\lg P_{O_2}$ от —7,15 до —9,85. Второй участок (17—67%) характеризуется падением до —10,30.

Изменение параметров кристаллических решеток равновесных фаз по мере диссоциации представлено на рис. 3.11. На первом участке, как показали рентгенографические измерения, в равновесии находятся шпинельная и вюститная фазы переменного состава. На втором участке в равновесии сосуществуют три твердые фазы: шпинельная, вюститная и металлическое железо. Анализ изменения параметров кристаллических решеток сосуществующих равновесных фаз (см. рис. 3.11) и изменения концентраций компонентов в них показывает, что фигуративная точка, изображающая состав шпинельной фазы, перемещается по линии A_3A_3'. Точка A_3' достигается при 16,7% отнятого кислорода, когда все трехвалентное железо переходит в двухвалентное:

$$(Mg_2TiO_4)_{0,33}\ (Fe_3O_4)_{0,67}+0{,}67H_2= \qquad (3.41) \\ =0{,}33(Mg_2TiO_4)_{0,35}\ (Fe_2TiO_4)_{0,65}+2Mg_{0,21}Fe_{0,79}O+0{,}67H_2O.$$

Шпинельная фаза переходит в двухкомпонентный твердый раствор ортотитанатов магния и железа.

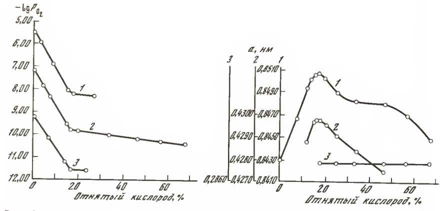


Рис. 3.10. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,33}(Fe_3O_4)_{0,67}$

При *T*,°C: *1*—1100, *2*—1000, *3*—900

Рис. 3.11. Изменение параметров кристаллических решеток шпинельной (*1*), закисной (*2*) и металлической (*3*) фаз при диссоциации (1000° C) твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_{0,33}(Fe_3O_4)_{0,6}$

Дальнейшее отнятие кислорода (второй участок) не приводит к выпадению ильменитной фазы. Процесс диссоциации характеризуется взаимодействием оксида магния со шпинелью и образованием металлического железа за счет шпинельной и вюститной фаз. Шпинельная фаза обогащается ортотитанатом магния. Процесс заканчивается при 66,7%:

$$(Mg_2TiO_4)_{0,33}\ (Fe_3O_4)_{0,67}+2,67H_2= \\ =0,33Mg_2TiO_4+2,0Fe+2,67H_2O. \qquad (3.42)$$

Фигуративная точка, отвечающая составу шпинельной фазы, достигает угла Mg_2TiO_4 (см. рис. 3.6).

3.3. СИСТЕМА Mn—Ti—Fe—O

Отнятие кислорода от оксидов в предыдущей системе сводилось к восстановлению ионов железа из трехвалентного состояния до металлического. В системе Mn—Ti—Fe—O восстанавливаются уже ионы двух сортов: трехвалентного марганца и железа. Кроме того, в качестве равновесных здесь присутствуют фазы с тетрагональной структурой, характерные для этой системы.

3.3.1. Система $(Mn_2TiO_4)_c\ (Mn_3O_4)_{1-c}$

Фазовое равновесие рассмотрим на примере состава $(Mn_2TiO_4)_{0,4}\times$ $\times(Mn_3O_4)_{0,6}$. Экспериментальные данные для 800° C представлены на рис. 3.12. На основании рентгенографического анализа продуктов диссоциации можно написать следующую реакцию:

$$(Mn_2TiO_4)_{0,4}\ (Mn_3O_4)_{0,60}+mH_2= \\ =(1-m)\left[(Mn_2TiO_4)_{\frac{0,4}{1-m}}\ (Mn_3O_4)_{\frac{0,6-m}{1-m}}\right]+3mMnO+mH_2O. \qquad (3.43)$$

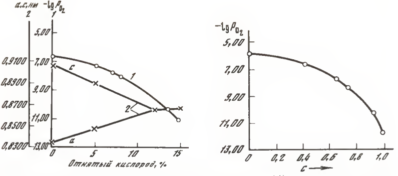


Рис. 3.12. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметра кристаллической решетки шпинельной (*2*) фазы при диссоциации (800° С) твердого раствора $(Mn_2TiO_4)_{0,4}(Mn_3O_4)_{0,6}$

Рис. 3.13. Зависимость равновесного давления кислорода от концентрации твердого раствора $(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ при 800° С

По мере отнятия кислорода количество шпинельной фазы уменьшается, а закиси марганца увеличивается. Содержание гаусманита в твердом растворе уменьшается и при 15% шпинельная фаза является чистым ортотитанатом марганца. Состав шпинели на любой стадии отнятия кислорода определяется величиной m. Измеренные параметры кристаллической решетки восстановленных образцов находятся в полном соответствии с рис. 2.9 об аддитивном характере зависимости $a(c)$ твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c$ $(Mn_3O_4)_{1-c}$. Подтверждается также, что, начиная с $c=0,8$, твердый раствор обладает кубической решеткой. Процесс заканчивается при $m=1-c=0,6$. Конечными продуктами диссоциации являются ортотитанат марганца и закись марганца.

Полученные экспериментальные данные позволяют, как легко видеть, найти изменение равновесного давления кислорода от концентрации твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c$ $(Mn_3O_4)_{1-c}$. Оно представлено на рис. 3.13 совместно с данными работы [212] о равновесии в чистой системе Mn_3O_4—MnO. Величина $\lg P_{O_2}$ меняется от —5,9 для гаусманита до —11,7 для твердого раствора, близкого к чистому ортотитанату марганца.

3.3.2. Система $(Mn_2TiO_4)_c$ $(Fe_2TiO_4)_{1-c}$

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации состава $(Fe_2TiO_4)_{0,7}$ $(Mn_2TiO_4)_{0,3}$ при 1000° С представлено на рис. 3.14. Можно выделить два участка. На первом из них (0—25%) наблюдается слабое уменьшение $\lg P_{O_2}$ от —10,60 до —10,80. Второму участку (25—35%) отвечает резкое уменьшение равновесного давления кислорода до $\lg P_{O_2}$ —13,00 (35%).

Рентгенографический анализ твердых фаз показал, что на первом участке в равновесии сосуществуют шпинельная (твердый раствор ортотитанатов железа и марганца), ромбоэдрическая (твердый раствор ильменита $FeTiO_3$ с пирофанитом $MnTiO_3$) фазы и металлическое железо. Состав обоих твердых растворов по мере течения процесса меняется.

На втором участке (25—35%) равновесными твердыми фазами являются ромбоэдрический твердый раствор, двуокись титана и железо.

Изменение состава твердых фаз на первом участке характеризуется уравнением

$$(Fe_2TiO_4)_{0,7}\ (Mn_2TiO_4)_{0,3}+mH_2=$$
$$=(1-m)Fe_xMn_{2-x}TiO_4+mFe_{\frac{1,4-m-(1-m)x}{m}}Mn_{1-\frac{1,4-m-(1-m)x}{m}}TiO_3+$$
$$+mFe+mH_2O. \qquad (3.44)$$

Используя правило аддитивности для шпинельных твердых растворов двух ортотитанатов (см. рис. 2.6), можно по данным рис. 3.14 определить состав шпинельной фазы на разных стадиях отнятия кислорода. Зная же величину x, по (3.44) можно вычислить и состав ромбоэдрической фазы. Результаты представлены в табл. 10.

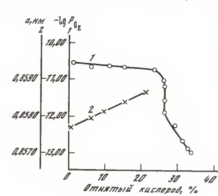


Рис. 3.14. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметра кристаллической решетки шпинельной (*2*) фазы при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Mn_2TiO_4)_{0,3}(Fe_2TiO_4)_{0,7}$

Как следует из таблицы, по мере отнятия кислорода содержание ортотитаната марганца в шпинельной фазе увеличивается незначительно (5 мол. %). Состав ромбоэдрической фазы в пределах первого участка меняется на 10 мол. %.

Состав равновесных фаз на втором участке определяется из уравнения

$$(Fe_2TiO_4)_{0,7}\ (Mn_2TiO_4)_{0,3}+mH_2=$$
$$=(2-m)\,Fe_{\frac{1,4-m}{2-m}}Mn_{1-\frac{1,4-m}{2-m}}TiO_3+(m-1)TiO_2+mFe+mH_2O\ (m>1). \qquad (3.45)$$

На этом участке ромбоэдрическая фаза интенсивно обогащается метатитанатом марганца. Концу его (35%) отвечает уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,7}\ (Mn_2TiO_4)_{0,3}+1,4H_2=$$
$$=0,6MnTiO_3+0,4TiO_2+1,4Fe+1,4H_2O. \qquad (3.46)$$

Найденная последовательность кристаллохимических превращений и характер распределения ионов металлов по фазам объясняют изменения равновесного давления кислорода по мере течения процесса (см. рис. 3.14, *1*). Так, уменьшение $\lg P_{O_2}$ на первом участке связано с уменьшением концентрации ортотитаната железа в шпинельном растворе.

Более резкое падение $\lg P_{O_2}$ на втором участке обусловлено значительным уменьшением концентрации ильменита в ромбоэдрической фазе. Смена фазовых равновесий сопровождается скачком в величине $\lg P_{O_2}$.

Таблица 10

Состав равновесных твердых продуктов, образующихся при отнятии кислорода от твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,7}$ $(Mn_2TiO_4)_{0,3}$ при 1000С

Отнятый кислород, %	Фаза			
	шпинельная	ромбоэдрическая	TiO_2	Fe
0	$1{,}0Mn_{0,60}Fe_{1,40}TiO_4$	—	—	—
5	$0{,}8Mn_{0,62}Fe_{1,38}TiO_4$	$0{,}2Mn_{0,52}Fe_{0,48}TiO_3$	—	0,2
10	$0{,}6Mn_{0,64}Fe_{1,36}TiO_4$	$0{,}4Mn_{0,54}Fe_{0,46}TiO_3$	—	0,4
15	$0{,}4Mn_{0,66}Fe_{1,34}TiO_4$	$0{,}6Mn_{0,56}Fe_{0,44}TiO_3$	—	0,6
20	$0{,}2Mn_{0,68}Fe_{1,32}TiO_4$	$0{,}8Mn_{0,58}Fe_{0,42}TiO_3$	—	0,8
25	—	$1{,}0Mn_{0,60}Fe_{0,40}TiO_3$	—	1,0
30	—	$0{,}8Mn_{0,75}Fe_{0,25}TiO_3$	0,2	1,2
35	—	$0{,}6MnTiO_3$	0,4	1,4

Таким образом, как и в случае твердых растворов ортотитанатов железа и магния (см. п. 3.2.3), при восстановлении ортотитаната железа до ильменитной фазы и металла характер процесса существенным образом осложняется одновременным переходом марганца из шпинельной фазы в ромбоэдрическую. Можно заключить также, что ильменит $FeTiO_3$ образует твердые растворы с пирофанитом $MnTiO_3$.

3.3.3. Система $(Mn_2TiO_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-c}$

Изменения равновесного давления кислорода и параметров кристаллических решеток фаз по мере отнятия кислорода от исходного состава $(Mn_2TiO_4)_{0,3}$ $(Fe_3O_4)_{0,7}$ при 1000° С представлены на рис. 3.15. Отмечаются два участка. На первом из них (0—15%) происходит резкое уменьшение величины $\lg P_{O_2}$ от —7,90 до —9,90. Второму (15—70%) отвечает медленный спад до —10,20 (60%), и лишь в конце его наблюдается более значительное уменьшение $\lg P_{O_2}$.

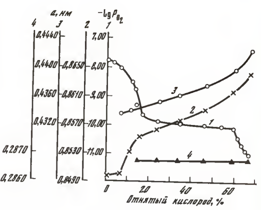
По рентгенографическим данным на первом участке в равновесии сосуществуют шпинельная и вюститная фазы переменного состава, а на втором осуществляется равновесие между тремя твердыми и газовой фазами. В качестве твердых присутствуют шпинельная, вюститная фазы и металлическое железо. Параметры решеток шпинельной и вюститной фаз по мере течения процесса увеличиваются, а параметр решетки металлической фазы остается постоянным и равным таковому для чистого железа (см. рис. 3.15, *2*—*4*).

Эти результаты позволяют вычислить распределение металлических ионов по фазам на различных стадиях отнятия кислорода. Так, для первого участка можно написать

$$(Mn_2TiO_4)_{0,3}\ (Fe_3O_4)_{0,7}+mH_2=$$
$$=(1-m)Mn_{\frac{0,6-3mx}{1-m}}Fe_{\frac{2,1-3m+3mx}{1-m}}Ti_{\frac{0,3}{1-m}}O_4+3mMn_xFe_{1-x}O+mH_2O. \quad (3.47)$$

Считая, что параметр кристаллической решетки вюститного твердого раствора меняется с концентрацией линейно [213], по экспериментальным данным можно найти его состав. Зная же x, можно рассчитать по (3.47) содержание ионов металлов в шпинельной фазе. В конце участка шпинельная фаза близка по составу к чистому ортотитанату железа, а вюститная содер-

Рис. 3.15. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Mn_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}$



жит около 30% ионов марганца. Заметим, что учет дефектности вюститной фазы приводит к наилучшему согласию с экспериментальными значениями параметров кристаллических решеток фаз. В этом случае концу участка (15%) отвечает уравнение

$$(Mn_2TiO_4)_{0,3}\ (Fe_3O_4)_{0,7}+0{,}6H_2=$$
$$=0{,}3Fe_2TiO_4+2{,}1Mn_{0,29}Fe_{0,71}O_{1,05}+0{,}6H_2O, \qquad (3.48)$$

где величина дефектности принята близкой к таковой для равновесия закиси железа с металлом. Уравнение (3.48) подтверждается тем, что параметры кристаллических решеток шпинельной и вюститной фаз хорошо согласуются с экспериментальными и изменение характера уменьшения $\lg P_{O_2}$ имеет место именно при 15% отнятого кислорода (см. рис. 3.15). Считая, что дефектность вюститного твердого раствора имеет близкую к линейной зависимость от процента отнятого кислорода, учитывали ее и на промежуточных этапах процесса (3.47).

Результаты расчета состава шпинельной фазы показаны на рис. 3.16. Изменение состава шпинельной фазы на первом участке соответствует движению фигуративной точки по линии A_1A_1' в направлении к чистому ортотитанату Fe_2TiO_4.

Дальнейшее отнятие кислорода (второй участок) приводит к образованию металлического железа одновременно как за счет вюститной, так и шпинельной фаз. Действительно, в этом случае величина равновесного давления кислорода и характер его изменения совпадают с найденными при изуче-

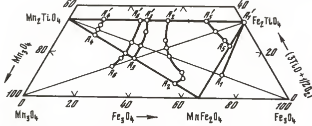


Рис. 3.16. Изменение состава шпинельной фазы по мере диссоциации твердых растворов при 1000° С в системе Mn—Ti—Fe—O

нин чнстой снстемы твердый раствор закисн марганца н железа—металлнческое железо [214]. Обедненне твердого раствора железом прнводит к росту параметра его крнсталлнческой решетки (см. рис. 3.15, *3*). Вместе с тем железо образуется н за счет шпинельной фазы. Обогащение последней ортотитанатом марганца увелнчнвает ее параметр решеткн. Фигуратнвная точка, нзображающая состав шпннельной фазы, перемещается по лннии Fe_2TiO_4—Mn_2TiO_4. Конечнымн продуктами являются ортотнтанат марганца н железо:

$$(Mn_2TiO_4)_{0,3}\ (Fe_3O_4)_{0,7}+2{,}8H_2=0{,}3Mn_2TiO_4+2{,}1Fe+2{,}8H_2O \qquad (3.49)$$

3.3.4. Система $(Mn_2TiO_4)_c\ (MnFe_2O_4)_{1-c}$

Измененне равновесного давления кислорода прн диссоцнацин твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c\ (MnFe_2O_4)_{1-c}$ при 1000° С для $c=0{,}2$; 0,5; 0,8 показано на рис. 3.17. Для всех трех составов на крнвых можно выделнть два участка. На первом, который заканчивается при 20,0; 12,5; 6,0% отнятого кнслорода (*1*—*3*), наблюдается резкое паденне равновесного давления кнслорода, на втором пронсходнт более слабое уменьшение P_{O_2}.

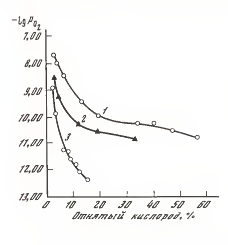


Рис. 3.17. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации (1000° С) твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$
При *c*: *1* — 0,2, *2* — 0,5, *3* — 0,8

Рентгенографическнй анализ твердых фаз показал, что на первом участке в равновесии находятся шпинельная и вюститная фазы, а на втором — шпннельная, вюстнтная н металлическая. Измененне параметров решеток всех трех фаз по мере отнятня кнслорода представлено на рис. 3.18. Параметр решеткн шпннельной фазы в случае состава $(Mn_2TiO_4)_{0,2}\times\times(MnFe_2O_4)_{0,8}$ сначала уменьшается, а затем растет до значення 0,8660 нм при 57% отнятого кнслорода. Для двух другнх составов параметр решетки шпинельной фазы монотонно растет с увелнчением количества отнятого кнслорода. На крнвых, отвечающих изменению параметров решеткн вюститной фазы, обнаружнвается для всех составов миннмум (рис. 3.18, *а*—*в*). Параметр решеткн металлической фазы постоянен и соответствует таковому для чистого железа.

На основанни прнведенных результатов находнлн распределение нонов металлов между сосуществующимн фазамн. Для первого участка, когда

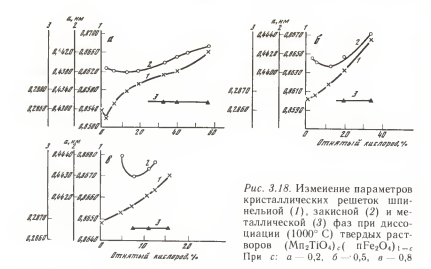


Рис. 3.18. Изменение параметров кристаллических решеток шпинельной (*1*), закисной (*2*) и металлической (*3*) фаз при диссоциации (1000° C) твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c(\;nFe_2O_4)_{1-c}$ При c: *а* — 0,2, *б* — 0,5, *в* — 0,8

в равновесии находятся шпинельная и вюститная фазы, можно написать уравнение

$$(Mn_2TiO_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}+mH_2=$$
$$=(1-m)Mn_{\frac{1+c-3mx}{1-m}}Fe_{\frac{2-3m+3mx-2c}{1-m}}Ti_{\frac{c}{1-m}}O_4+3mMn_xFe_{1-x}O+mH_2O. \qquad (3.50)$$

Определяя, как и раньше, величину x, вычисляли затем концентрацию металлических ионов в шпинельной фазе при любом количестве отнятого кислорода. Результаты для всех трех составов приведены на рис. 3.16. По мере отнятия кислорода в твердых растворах происходит увеличение содержания титана. Отношение концентраций ионов марганца и железа в шпинельной фазе меняется слабо и близко к величине, соответствующей исходным составам. В конце первого участка, т. е. при 20,0; 12,5; 5,0% отнятого кислорода для твердых растворов с $c=0{,}2$; 0,5; 0,8, составы шпинельных фаз изображаются на линии, соединяющей фигуративные точки Mn_2TiO_4 и Fe_2TiO_4. Следовательно, в конце первого участка шпинельные фазы можно представить как квазибинарные растворы $(Mn_2TiO_4)_b\times$ $\times(Fe_2TiO_4)_{1-b}$ (точки A_2', A_3', A_4').

На втором участке состав шпинельных фаз рассчитывается из уравнения

$$(Mn_2TiO_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}+mH_2=$$
$$=c(Mn_2TiO_4)_{\frac{1+c-(4-4c-m)x}{2c}}\,(Fe_2TiO_4)_{\frac{c-1-(4-4c-m)x}{2c}}+ \qquad (3.51)$$
$$+(4-4c-m)Mn_xFe_{1-x}O+(c+m-1)Fe+mH_2O.$$

По мере отнятия кислорода на этом участке образуется металлическое железо. Содержание ионов железа в шпинельной и вюститной фазах уменьшается. Конечными продуктами являются ортотитанат марганца и железо:

$$(Mn_2TiO_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}+(3-3c)H_2=$$
$$=cMn_2TiO_4+(1-c)MnO+(2-2c)Fe+(3-3c)H_2O. \qquad (3.52)$$

Действительно, параметры решеток шпинельной и вюститной фаз к концу второго участка близки к значениям, характерным для чистых MnO и Mn_2TiO_4 (см. рис. 3.18).

Предложенное изменение концентраций твердых фаз по мере отнятия кислорода объясняет и характер изменения $\lg P_{O_2}$ (см. рис. 3.17). На первом участке резкое падение P_{O_2} обусловлено уменьшением содержания ионов марганца и железа и увеличением содержания ионов титана в шпинельной фазе. Слабое уменьшение P_{O_2} на втором участке отвечает равновесию при восстановлении закиси железа из ее твердого раствора с закисью марганца [215]. Для состава $c=0{,}8$ (см. рис. 3.17, *3*) падение P_{O_2} значительно, так как вюститная фаза обогащена закисью марганца.

Таким образом, диссоциация твердых растворов ортотитанатов марганца и железа (второй участок) происходит минуя ромбоэдрическую фазу.

3.3.5. Система $(Fe_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации состава $(Fe_2TiO_4)_{0,7}(MnFe_2O_4)_{0,3}$ при 1000° С представлено на рис. 3.19. Анализ рентгенографических данных о продуктах диссоциации позволяет наметить следующее течение процесса.

На первом участке (0—5% отнятого кислорода) происходит восстановление трехвалентного железа в двухвалентное, образование в качестве самостоятельной закисной фазы, в которую частично переходят и ионы марганца. Концу участка (5%) отвечает уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,7}(MnFe_2O_4)_{0,3}+0{,}2H_2= \\ =0{,}76Fe_{1,76}Mn_{0,32}Ti_{0,92}O_4+0{,}72Fe_{0,92}Mn_{0,08}O_{1,05}+0{,}2H_2O, \quad (3.53)$$

в котором дефектность вюститной фазы, как и ранее, принята близкой к таковой при равновесии с железом.

Отнятие кислорода на втором участке (5—30%) приводит к выпадению металлической фазы с параметром решетки, отвечающим характерному для железа. Образование металлической фазы происходит как за счет шпинельной, так и вюститной фаз. Параметр кристаллической решетки шпинельной фазы растет.

Следует отметить, что неизменность параметра решетки закисной фазы не означает постоянства ее состава на всем протяжении процесса диссоциации. Так, на первом участке имеет место постепенное уменьшение дефектности кристаллической решетки, приводящее к увеличению ее параметра, и обогащение твердого раствора закисью железа (снижается параметр решетки раствора). Оба эти обстоятельства и обусловливают постоянство параметра кристаллической решетки вюститного твердого раствора.

Концу участка (30%) отвечает уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,7}(MnFe_2O_4)_{0,3}+1{,}2H_2= \\ =0{,}7Mn_{0,43}Fe_{1,57}TiO_4+0{,}9Fe+1{,}2H_2O. \quad (3.54)$$

Шпинельная фаза представляет собой квазибинарный твердый раствор ортотитанатов железа и марганца. Вюститная фаза исчезает. Фигуративная точка, изображающая состав шпинельной фазы, перемещается по линии A_5A_5' и выходит на разрез Fe_2TiO_4—Mn_2TiO_4 (см. рис. 3.16). В дальнейшем последовательность превращений аналогична рассмотренной при диссоциации двух ортотитанатов (п. 3.3.2).

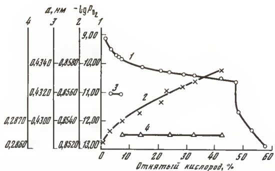


Рис. 3.19. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,7}(MnFe_2O_4)_{0,3}$

Наблюдаемая последовательность кристаллохимических превращений и характер распределения ионов металлов по фазам согласуются с изменением равновесного давления кислорода по мере течения процесса (см. рис. 3.19, *1*). Так, на первом участке (0—5%) уменьшение в шпинельной фазе трехвалентного железа и увеличение марганца и титана сопровождается уменьшением равновесного давления кислорода. В конце его величина $\lg P_{O_2}$ достигает значения, близкого к таковому для равновесия твердого раствора закисей марганца и железа с металлом [214], которая и реализуется на втором участке (5—30%). На этом участке, кроме того, происходит восстановление оставшегося в шпинельной фазе трехвалентного железа до металла. В дальнейшем уменьшение $\lg P_{O_2}$ обусловлено ростом содержания ортотитаната марганца в шпинели и пирофанита в ромбоэдрической фазе.

3.3.6. Система $(Fe_2TiO_4)_c\,(Mn_3O_4)_{1-c}$

Равновесие в этой системе рассмотрим на примере состава $(Fe_2TiO_4)_{0,4}\times$ $\times(Mn_3O_4)_{0,6}$. Экспериментальные результаты для 1000° С представлены на рис. 3.20. Отмечаются два участка. На одном из них (0—15%) происходит резкое уменьшение $\lg P_{O_2}$ от —5,00 до —10,00. Второму (15—35%) отвечает медленный спад до —12,4.

Рентгенографический анализ показал, что на первом участке в равновесии сосуществуют шпинельная и вюститная фазы переменного состава, а на втором осуществляется равновесие между тремя твердыми и газовой фазой. В качестве твердых присутствуют шпинельная, вюститная фазы и железо. Параметр решетки шпинельной фазы (см. рис. 3.20) по мере течения процесса увеличивается. На кривой, отвечающей изменению параметра решетки вюститной фазы, обнаруживается минимум. Параметр же решетки металлической фазы постоянен и равен таковому для чистого железа.

Из приведенных данных находили распределение металлических ионов по фазам на различных этапах отнятия кислорода. Для первого участка справедливо уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}\,(Mn_3O_4)_{0,6}+mH_2=$$
$$=(1-m)Mn_{\frac{1,8-3mx}{1-m}}\,Fe_{\frac{0,8-3m(1-x)}{1-m}}\,Ti_{\frac{0,4}{1-m}}\,O+3mMn_xFe_{1-x}O+mH_2O. \qquad (3.55)$$

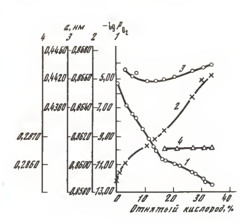


Рис. 3.20 Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_{0,4}(Mn_3O_4)_{0,6}$

Считая, что параметр кристаллической решетки вюститного твердого раствора меняется линейно, определяли его состав. Зная x, по уравнению (3.55) рассчитывали содержание металлических ионов в шпинельной фазе. Концу участка (15%) отвечает уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}\ (Mn_3O_4)_{0,6}+0{,}6H_2= \\ =0{,}4Mn_{1,16}Fe_{0,84}TiO_4+1{,}8Mn_{0,74}Fe_{0,26}O+0{,}6H_2O. \qquad (3.56)$$

Дальнейшее отнятие кислорода (второй участок) приводит к образованию металлического железа одновременно как за счет вюститной, так и шпинельной фаз. Этому участку отвечает уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}\ (Mn_3O_4)_{0,6}+mH_2= \\ =0{,}4Mn_{\frac{1,8-x(2,4-m)}{0,4}}Fe_{2-\frac{1,8-x(2,4-m)}{0,4}}TiO_4+ \\ +(2{,}4-m)Mn_xFe_{1-x}O+(m-0{,}6)Fe+mH_2O. \qquad (3.57)$$

Конечными продуктами являются ортотитанат марганца, закись марганца и железо:

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}\ (Mn_3O_4)_{0,6}+1{,}4H_2= \\ =0{,}4Mn_2TiO_4+MnO+0{,}8Fe+1{,}4H_2O. \qquad (3.58)$$

На рис. 3.16 фигуративная точка, отображающая состав шпинельной фазы, перемещается по кривой A_6A_6' и далее по линии Fe_2TiO_4—Mn_2TiO_4 в направлении к чистому ортотитанату марганца.

Приведенный материал по фазовым равновесиям в системах Mg—Ti—Fe—O, Mn—Ti—Fe—O показывает, что, как и при диссоциации ферритов магния и марганца, в характере диссоциации шпинельных соединений и растворов в обеих системах имеется много общих закономерностей. Равновесные давления кислорода меняются в широком интервале значений от 10^{-4} до 10^{-13} Па (1000° С). Анализ путей диссоциации позволяет заключить, что в обеих системах шпинельные оксиды образуют между собой неограниченные твердые растворы.

3.4. СИСТЕМА Co—Ti—Fe—O

Анализ фазовых равновесий в этой системе начнем с простейшего оксида шпинельного типа — ортотитаната кобальта.

3.4.1. Ортотитанат кобальта Co_2TiO_4

Изменение равновесного давления кислорода при 800—1000° С по мере отнятия его от твердой фазы представлено на рис. 3.21. Рассмотрим результаты для 900° С. Можно выделить четыре участка. На первом (0—1,5%) наблюдается резкое падение $\lg P_{O_2}$ до значения —9,55 при 1,5%, на втором (1,5—26,5%) и на четвертом (29,5—51,5%) величина $\lg P_{O_2}$ остается постоянной и равной соответственно —9,55 и —10,15. Третьему участку (26,5—29,5%) отвечает уменьшение $\lg P_{O_2}$.

Начальные стадии (до 1,5%) характеризуются такими большими давлениями кислорода, что в равновесной газовой смеси H_2+H_2O остается очень малое давление водорода и его измерение затруднительно. В замкнутой вакуумной аппаратуре, откачанной до 10^{-6} атм, наблюдалась потеря кислорода вследствие термической диссоциации оксида. Полное восстановление исходного образца пароводородной смесью до металла и двуокиси титана подтвердило формулу $Co_2TiO_{4,06}$. На начальных стадиях отнятия кислорода наблюдалось увеличение параметра кристаллической решетки шпинельной фазы (рис. 3.22).

При дальнейшем отнятии кислорода в твердых продуктах обнаруживаются металлический кобальт с параметром кристаллической решетки (0,3545 ± 0,0003 нм) и ромбоэдрическая фаза $CoTiO_3$. Равновесное давление кислорода на втором участке, следовательно, отвечает равновесию

$$Co_2TiO_4 + H_2 = CoTiO_3 + Co + H_2O. \qquad (3.59)$$

К концу второго участка (26,5%) шпинельная фаза исчезает. На третьем участке рентгенографически дополнительных фаз не обнаруживается. Уменьшение же P_{O_2} свидетельствует об изменении состава ромбоэдрической фазы в области ее гомогенности. При 29,5% отнятого кислорода ее

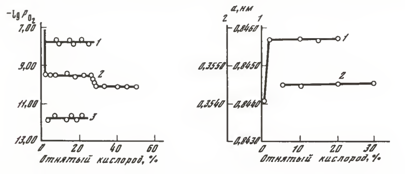


Рис. 3.21. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации ортотитаната кобальта $Co_2TiO_{4+\gamma}$

При T,°С: *1* — 1000, *2* — 900, *3* — 800

Рис. 3.22. Изменение параметров кристаллических решеток шпинельной (*1*) и металлической (*2*) фаз при диссоциации (900° С) $Co_2TiO_{4+\gamma}$

состав отвечает $CoTiO_{2,88}$, что практически совпадает с результатами работы [216]. Последующее удаление кислорода приводит к выпадению в качестве самостоятельной фазы двуокиси титана. На четвертом участке равновесие записывается в виде

$$CoTiO_{2,88}+0,88H_2=Co+TiO_2+0,88H_2O. \quad (3.60)$$

Конечными продуктами во всем исследованном интервале температур являются металлический кобальт и двуокись титана.

3.4.2. Система $(Fe_2TiO_4)_c\ (Co_2TiO_4)_{1-c}$

Изменение равновесного давления кислорода и состава твердых фаз рассмотрим на примере твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,6}(Fe_2TiO_4)_{0,4}$. Результаты представлены на рис. 3.23. Характер изменения P_{O_2} и параметров кристаллических решеток твердых фаз позволяет выделить два участка. На первом из них (0—25% отнятого кислорода) равновесное давление уменьшается слабо, на втором наблюдается более резкое снижение $\lg P_{O_2}$.

Рентгенографический анализ твердых продуктов диссоциации показал, что на первом участке в равновесии сосуществуют три твердых раствора — шпинельный (ортотитанатов кобальта и железа), ромбоэдрический (ильменита $FeTiO_3$ и метатитаната кобальта $CoTiO_3$) и металлический (ферро-кобальт). На этом основании на первом участке схему реакции можно выразить уравнением:

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (Fe_2TiO_4)_{0,4}+mH_2=$$
$$=(1-m)Co_xFe_{2-x}O_4+mCo_{\frac{1,2-(1-m)x-my}{m}}Fe_{\frac{x(1-m)+m(1+y)}{m}}TiO_3+$$
$$+mCo_yFe_{1-y}+mH_2O. \quad (3.61)$$

Используя для определения x и y концентрационные зависимости $a(c)$ [217], рис. 14 и экспериментальные данные рис. 3.23, можно определить состав всех трех равновесных фаз на любом этапе процесса. К 25% шпинельная фаза исчезает. При дальнейшем отнятии кислорода (25—50%) равновесие осуществляется между ромбоэдрическим твердым раствором

Таблица 11

Состав равновесных твердых растворов, образующихся при отнятии кислорода от твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (Fe_2TiO_4)_{0,4}$ при 1000 °C

Отнятый кислород, %	Фаза			
	шпинельная	ромбоэдрическая	металлическая	TiO_2
0	$Co_{1,20}Fe_{0,80}TiO_4$	—	—	—
2,5	$0,90Co_{1,19}Fe_{0,81}TiO_4$	$0,10Co_{0,34}Fe_{0,66}TiO_3$	$0,10Co_{0,98}Fe_{0,02}$	—
8,0	$0,68Co_{1,18}Fe_{0,82}TiO_4$	$0,32Co_{0,28}Fe_{0,72}TiO_3$	$0,32Co_{0,96}Fe_{0,04}$	—
10,0	$0,60Co_{1,16}Fe_{0,84}TiO_4$	$0,40Co_{0,30}Fe_{0,70}TiO_3$	$0,40Co_{0,96}Fe_{0,04}$	—
13,0	$0,48Co_{0,98}Fe_{1,02}TiO_4$	$0,52Co_{0,36}Fe_{0,64}TiO_3$	$0,52Co_{0,96}Fe_{0,04}$	—
15,0	$0,38Co_{0,84}Fe_{1,16}TiO_4$	$0,62Co_{0,57}Fe_{0,43}TiO_3$	$0,62Co_{0,96}Fe_{0,04}$	—
20,0	$0,20Co_{0,60}Fe_{1,40}TiO_4$	$0,80Co_{0,40}Fe_{0,60}TiO_3$	$0,80Co_{0,95}Fe_{0,05}$	—
25,0	—	$1,00Co_{0,25}Fe_{0,75}TiO_3$	$1,00Co_{0,95}Fe_{0,05}$	—
33,0	—	$0,68Co_{0,02}Fe_{0,98}TiO_3$	$1,32Co_{0,90}Fe_{0,10}$	0,32
41,5	—	$0,34Co_{0,01}Fe_{0,99}TiO_3$	$1,66Co_{0,72}Fe_{0,28}$	0,66
50,0	—	—	$2,00Co_{0,60}Fe_{0,40}$	1,00

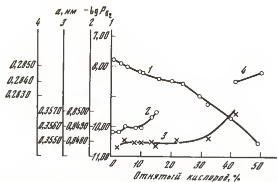


Рис. 3.23. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и металлической (*3,4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,6}(Fe_2TiO_4)_{0,4}$

переменного состава, двуокисью титана и металлическим сплавом — феррокобальтом. Второму участку отвечает уравнение

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (Fe_2TiO_4)_{0,4}+mH_2=$$
$$=(2-m)Co_{\frac{1,2-mx}{2-m}}\ Fe_{\frac{0,8-m(1-x)}{2-m}}\ TiO_3+mCo_xFe_{1-x}+$$
$$+(m-1)TiO_2+mH_2O\quad (m>1). \qquad (3.62)$$

И в этом случае, определяя по эталонной зависимости $a(c)$ состав феррокобальта [217], можно вычислить концентрацию ионов металлов в равновесной ромбоэдрической фазе. Результаты вычислений для обоих участков представлены в табл. 11. Из таблицы следует, что по мере отнятия кислорода шпинельная фаза обедняется ортотитанатом кобальта, ромбоэдрическая фаза вначале обогащается кобальтом, а затем ее состав приближается к чистому ильмениту. Металлическая фаза на первом участке близка к чистому кобальту, а на втором интенсивно обогащается железом. Конечными продуктами диссоциации являются двуокись титана и феррокобальт состава $Co_{0,60}Fe_{0,40}$.

3.4.3. Система $(Co_2TiO_4)_c\ (CoFe_2O_4)_{1-c}$

Анализ равновесий в этой системе проведем на примере двух составов, отвечающих $c=0,2$ и $c=0,6$.

Изменение равновесного давления кислорода по мере диссоциации состава $(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (CoFe_2O_4)_{0,4}$ представлено на рис. 3.24 для 900 и 1000° С. Характер изменения $\lg P_{O_2}$ от процента отнятого кислорода для обеих температур одинаков. Повышение температуры на 100° увеличивает значения P_{O_2} в 100 раз.

По мере диссоциации в интервале 0—55% наблюдается плавное уменьшение $\lg P_{O_2}$ от −7,70 до −9,20. Затем следует резкий спад до −10,40. Концу диссоциации (60—70%) отвечает уменьшение $\lg P_{O_2}$ до −11,70.

Рентгенографический анализ твердых фаз на различных стадиях диссоциации (рис. 3.24, *2—5*) показал, что вначале в равновесии сосуществуют

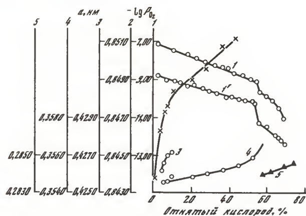


Рис. 3.24. Изменение равновесного давления кислорода (*1*—1000° С, *1'*—900° С) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4,5*) фаз при диссоциации твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,6}(CoFe_2O_4)_{0,4}$

шпинельный твердый раствор переменного состава и практически чистая закись кобальта. Состав шпинельной фазы на этой стадии определяется из уравнения

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (CoFe_2O_4)_{0,4}+mH_2=$$
$$=(1-m)Co_{\frac{1,6-m}{1-m}}\ Fe_{\frac{0,8}{1-m}}\ Ti_{\frac{0,6}{1-m}}\ O_4+3mCoO+mH_2O. \qquad (3.63)$$

Дальнейшее отнятие кислорода (4—10%) характеризуется важной особенностью — в равновесии сосуществуют одновременно три твердые фазы: шпинельная, вюститная — твердый раствор закисей кобальта и железа и металлическая — твердый раствор феррокобальта. Давление кислорода в газовой фазе на этой стадии, характерное для равновесия шпинель—вюститная фаза, близко к таковому и для равновесия вюститная фаза—металл ($CoO \rightarrow Co$ [205]), что и обусловливает их одновременное развитие. Для вычисления составов вюститной и металлической фаз использованы концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки, полученные в [217, 218], и данные рис. 3.24.

В интервале 10—40% равновесными фазами являются шпинельный и металлический твердые растворы. Процесс отнятия кислорода изображается уравнением

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (CoFe_2O_4)_{0,4}+mH_2=$$
$$=\left(1-\frac{m}{4}\right)Co_{\frac{6,4-3mx}{4-m}}\ Fe_{\frac{3,2-3m(1-x)}{4-m}}\ Ti_{\frac{2,4}{4-m}}\ O_4+0,75mCo_xFe_{1-x}+mH_2O. \qquad (3.64)$$

Определив по [217] состав феррокобальта, по уравнению (3.64) можно найти состав шпинельной фазы.

После 40% в равновесии со шпинельной фазой наряду с металлической обнаруживается ромбоэдрическая фаза $MeTiO_3$ ($Me=Fe+Co$). При 55%

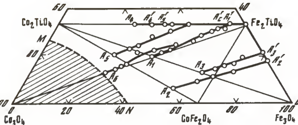


Рис. 3.25. Изменение состава шпинельной фазы по мере диссоциации твердых растворов в системе Co—Ti—Fe—O

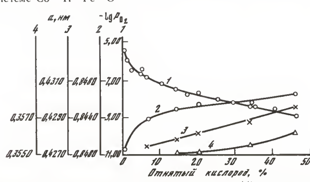


Рис. 3.26. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,2}(CoFe_2O_4)_{0,8}$

шпинельная фаза исчезает. Этой степени диссоциации отвечает уравнение

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (CoFe_2O_4)_{0,4}+2{,}2H_2= \tag{3.65}$$
$$=0{,}6Co_{\frac{8-9x}{3}}Fe_{\frac{9x-5}{3}}TiO_3+1{,}8Co_xFe_{1-x}+2{,}2H_2O.$$

Параметр x при 55% равняется 0,85. В интервале 55—70% равновесными твердыми фазами являются ромбоэдрический твердый раствор $MeTiO_3$, феррокобальт и двуокись титана. Процесс заканчивается при 70%:

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (CoFe_2O_4)_{0,4}+2{,}8H_2= \tag{3.66}$$
$$=0{,}6TiO_2+2{,}4Co_{0,67}Fe_{0,33}+2{,}8H_2O.$$

Результаты вычисления состава шпинельной фазы по мере диссоциации приведены на рис. 3.25. Фигуративная точка, изображающая состав шпинели, перемещается к разрезу $Co_2TiO_4-Fe_2TiO_4$ (линия A_5A_5'), а затем в направлении Fe_2TiO_4.

Найденные фазовые соотношения удовлетворительно объясняют характер изменения равновесного давления кислорода при диссоциации состава $(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (CoFe_2O_4)_{0,4}$. Уменьшение P_{O_2} (0—55%) связано с постепенным увеличением содержания Fe_2TiO_4 в шпинельной фазе. Резкий скачок P_{O_2} вблизи 55% обусловлен переходом к равновесию ромбоэдрического твердого раствора $MnTiO_3$ с двуокисью титана и феррокобальтом.

Зависимости $\lg P_{O_2}$ и параметров кристаллических решеток шпинельной, вюститной и металлических фаз от процента отнятого от образца

$(Co_2TiO_4)_{0,2}$ $(CoFe_2O_4)_{0,8}$ кислорода представлены на рис. 3.26. В соответствии с большим содержанием кобальтового феррита в твердом растворе, имеющего сравнительно высокое давление кислорода (п. 3.1.2), наблюдается более крутой ход изменения $\lg P_{O_2}$, чем в случае состава, богатого ортотитанатом кобальта. Процесс начинается при $\lg P_{O_2} = -5,1$. Так как кривая $\lg P_{O_2}$ для этого состава лежит выше, равновесие $CoO \rightarrow Co$ должно реализоваться в данном случае на более позднем этапе диссоциации, при 8% отнятого кислорода.

Действительно, на рентгенограммах продуктов диссоциации в этом районе обнаруживаются рефлексы закисной фазы, близкой по составу к CoO, и шпинельной, состав которой определяется из уравнения материального баланса типа (3.63). В интервале 8—47% имеет место наложение двух равновесий: $Me_3O_4 \rightarrow MeO$ и $MeO \rightarrow Me$ ($Me = Co + Fe$). Состав закисной фазы непрерывно меняется, приближаясь к FeO. Это объясняет ее существование в области равновесных давлений кислорода более низких, чем в предыдущем случае. Изменение состава шпинельной фазы изображается на рис. 3.25 линией A_2A_2'. Точке A_2 (47%) соответствует $\lg P_{O_2} = -8,75$. Это значение совпадает с обсуждавшимся при равновесии растворов магнетита с ульвошпинелью (п. 3.2.2).

В дальнейшем имеет место диссоциация магнетита и ортотитаната железа с одним отличием — продукты диссоциации растворяются в соответствующих фазах, содержащих кобальт:

$$(Fe_3O_4)_p \rightarrow 3(FeO)_p + \frac{1}{2} O_2, \quad (3.67)$$

$$(Fe_2TiO_4)_p \rightarrow (FeTiO_3)_p + (Fe)_p + \frac{1}{2} O_2. \quad (3.68)$$

Процесс заканчивается образованием феррокобальта состава $Co_{0,43}Fe_{0,57}$ и двуокиси титана.

3.4.4. Система $(Co_2TiO_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-c}$

Экспериментальные результаты для твердых растворов $(Co_2TiO_4)_{0,6} \times (Fe_3O_4)_{0,4}$, $(Co_2TiO_4)_{0,4}(Fe_3O_4)_{0,6}$ представлены на рис. 3.27 и 3.28 соответственно. Для первого состава началу процесса отвечает $\lg P_{O_2}$ равный $-7,50$. Уже при 2% отнятого кислорода рентгенографически в продуктах диссоциации наряду со шпинельной фазой обнаруживается закисная фаза, близкая по составу к CoO, и металлический кобальт. Этот факт согласуется с данными по равновесному давлению кислорода при диссоциации в чистой системе CoO—Co [205]. Такое трехфазное равновесие сохраняется до 5%, пока закись кобальта полностью не восстанавливается до металла. Далее до 45% отнятого кислорода ($\lg P_{O_2} = -9,25$) осуществляется двухфазное равновесие между шпинельной и металлическими фазами. Последняя обогащается железом. Состав шпинельной фазы находится из уравнения

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (Fe_3O_4)_{0,4} + mH_2 =$$

$$= \left(\frac{4-m}{4}\right) Co_{\frac{4,8-3mx}{4-m}}\, Fe_{\frac{4,8-3m(1-x)}{4-m}}\, Ti_{\frac{2,4}{4-m}}\, O_4 + \frac{3m}{4} Co_xFe_{1-x} + mH_2O. \quad (3.69)$$

Изменение состава шпинели на рис. 3.25 изображается линией A_1A_1'. В интервале от 45 до 55% шпинельная фаза, имеющая уже постоянный состав,

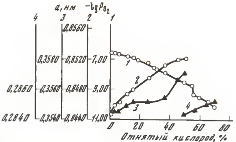


Рис. 3.27. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и металлической (*3, 4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$

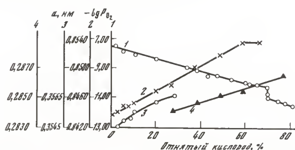


Рис. 3.28. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и металлической (*3, 4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0,4}(Fe_3O_4)_{0,6}$

а именно Fe_2TiO_4, сосуществует с феррокобальтом и ромбоэдрической фазой $MeTiO_3$, состав которой можно определить из уравнения

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (Fe_3O_4)_{0,4}+mH_2= \quad (3.70)$$

$$=(2,2-m)Fe_2TiO_4+(m-1,6)Co_{\frac{1,2-x(m-0,4)}{m-1,6}}Fe_{\frac{m(x+1)-0,4(x+0,7)}{m-1,6}}TiO_3+$$

$$+(m-0,4)Co_xFe_{1-x}+mH_2O \quad (1,8\leqslant m\leqslant 2,2).$$

При 55%, когда шпинельная фаза исчезает, $\lg P_{O_2}$ резко падает от −9,60 до −10,20. Среди продуктов диссоциации появляется двуокись титана. Концентрация ионов металлов в ромбоэдрической фазе $Co_yFe_{1-y}TiO_3$ по условиям материального баланса определяется по формуле

$$y=\frac{1,2-x(m-0,4)}{2,8-m} \quad (2,2\leqslant m\leqslant 2,8). \quad (3.71)$$

Так, при 60% $y=0,10$, а к 65% ромбоэдрическая фаза полностью переходит в ильменит $FeTiO_3$, который диссоциирует по реакции

$$FeTiO_3+H_2\rightarrow(Fe)_p+TiO_2+H_2O. \quad (3.72)$$

Значение $\lg P_{O_2}$, рассчитанное для равновесия (3.73) с использованием данных рис. 3.2, составляет −10,75 и совпадает с найденным экспериментально (см. рис. 3.27).

При 70% отнятого кислорода процесс заканчивается:

$$(Co_2TiO_4)_{0,6}\ (Fe_3O_4)_{0,4}+2,8H_2=2,4Co_{0,50}Fe_{0,50}+0,6TiO_2+2,8H_2O. \quad (3.73)$$

Для другого состава $(Co_2TiO_4)_{0,4}\,(Fe_3O_4)_{0,6}$ (см. рис. 3.28) в интервале 0—60% $\lg P_{O_2}$ почти линейно уменьшается от —7,50 до —10,00. Второму участку (60—70%) отвечает незначительное уменьшение $\lg P_{O_2}$ от —10,00 до —10,30, третьему (70—80%) от —11,10 до —11,50.

В начале первого участка (до 7%) в равновесии находятся три твердые фазы: шпинельная, вюститная (твердый раствор закиси кобальта и закиси железа) и металлическая, близкая по составу к чистому кобальту. Параметр решетки закисного твердого раствора при 5% составлял $0,4288 \pm 0,0003$ нм, что, по данным [218], отвечает содержанию 55 мол. % закиси железа в растворе. При меньших (3,0%) и больших (7,0%) степенях отнятого кислорода состав вюститной фазы не определялся из-за ненадежной экстраполяции параметра кристаллической решетки (малое количество фазы). В интервале 7—60% равновесие осуществляется между шпинелью и металлической фазой. Изменение состава находится из уравнения

$$(Co_2TiO_4)_{0,4}\,(Fe_3O_4)_{0,6} + mH_2 =$$
$$= (1-0,25m)Co_{\frac{3,2-3mx}{4-m}}Fe_{\frac{3[2,4-m(1-x)]}{4-m}}Ti_{\frac{1,6}{4-m}}O_4 + 0,75mCo_xFe_{1-x} + mH_2O. \qquad (3.74)$$

На рис. 3.25 изменение состава шпинельной фазы отображается линией A_3A_3'. При 60% (конец первого участка) шпинельная фаза переходит в чистый ортотитанат железа:

$$(Co_2TiO_4)_{0,4}\,(Fe_3O_4)_{0,6} + 2,4H_2 = 0,4Fe_2TiO_4 + 1,8Co_{0,44}Fe_{0,56} + 2,4H_2O. \qquad (3.75)$$

На втором участке (60—70%) содержание железа в феррокобальте продолжает возрастать и появляется ромбоэдрическая фаза — ильменит. При 70%

$$(Co_2TiO_4)_{0,4}\,(Fe_3O_4)_{0,6} + 2,4H_2 = 0,4FeTiO_3 + 2,2Co_{0,36}Fe_{0,64} + 2,8H_2O. \qquad (3.76)$$

На третьем участке (70—80%) восстанавливается двухвалентное железо ильменита до металла:

$$(Co_2TiO_4)_{0,4}\,(Fe_3O_4)_{0,6} + 3,2H_2 = 0,4TiO_2 + 2,6Co_{0,31}Fe_{0,69} + 3,2H_2O. \qquad (3.77)$$

Характер изменения равновесного давления кислорода полностью соответствует найденным фазовым соотношениям. Уменьшение $\lg P_{O_2}$ на первом участке связано с обогащением шпинельной фазы ортотитанатом железа. Значения $\lg P_{O_2}$ на втором и третьем участках находятся в согласии с данными диссоциации чистых ортотитаната железа и ильменита (см. рис. 3.2) с учетом растворения продукта диссоциации — железа в металлическом твердом растворе.

3.4.5. Система $(Fe_2TiO_4)_c\,(Co_3O_4)_{1-c}$

Экспериментальные результаты для состава $(Fe_2TiO_4)_{0,4}(Co_3O_4)_{0,6}$ представлены на рис. 3.29. Первый участок (0—14%) характеризуется резким падением равновесного давления кислорода от $\lg P_{O_2}$, близкого к 0, до —7,5. В равновесии сосуществуют шпинельный и вюститный твердые растворы, состав которых находится в соответствии с уравнением

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}\,(Co_3O_4)_{0,6} + mH_2 =$$
$$= (1-m)Co_{\frac{1,8-3mx}{1-m}}Fe_{\frac{0,8-3m(1-x)}{1-m}}Ti_{\frac{0,4}{1-m}}O_4 + \qquad (3.78)$$
$$+ 3mCo_xFe_{1-x}O + mH_2O.$$

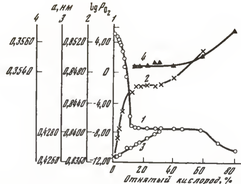


Рис. 3.29. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*), закисной (*3*) и металлической (*4*) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Co_3O_4)_{0,6}(Fe_2TiO_4)_{0,4}$

На втором участке (14—30%) на это равновесие накладывается равновесие (Co, Fe) O→Co; lg P_{O_2} близок к таковому при диссоциации в чистой системе CoO→Co. Металлическая фаза по составу близка к чистому кобальту (см. рис. 3.29, *4*).

При более высоких степенях диссоциации — третий участок — имеет место равновесие между шпинельной и металлической фазами, параметры решеток которых возрастают, а lg P_{O_2} падает. Этому участку соответствует уравнение

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}(Co_3O_4)_{0,6}+mH_2= \qquad (3.79)$$
$$=(1-0,25m)Co_{\frac{7,2-3mx}{4-m}}Fe_{\frac{3,2-3m(1-x)}{4-m}}Ti_{\frac{1,6}{4-m}}O_4+0,75mCO_xFe_{1-x}+mH_2O.$$

Фигуративная точка, отображающая состав шпинельного раствора, перемещается по линии A_6A_6', выходит на разрез Co_2TiO_4—Fe_2TiO_4, а затем переходит в чистый ортотитанат железа (см. рис. 3.25). Дальнейшая последовательность превращений не отличается от описанной в предыдущем пункте.

Процесс заканчивается при 80%:

$$(Fe_2TiO_4)_{0,4}(Co_3O_4)_{0,6}+3,2H_2=$$
$$=2,6Co_{0,69}Fe_{0,31}+0,4TiO_2+3,2H_2O. \qquad (3.80)$$

Таким образом, равновесие в системе Co—Ti—Fe—O характеризуется, как правило, присутствием трех твердых фаз, каждая из которых по мере отнятия кислорода меняет свой состав. Равновесные давления кислорода меняются в значительных пределах: от 10^5 до 10^{-13} Па (1000° С).

3.5. СИСТЕМА Ni—Ti—Fe—O

В этой системе область шпинельных твердых растворов ограничена (см. гл. 2). Закись никеля NiO не образует заметной области твердых растворов с закисью железа. Эти обстоятельства обусловливают специфику равновесий. Анализ их проведен на растворах $(Ni_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$; $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$.

3.5.1. Система $(Ni_2TiO_4)_c\ (NiFe_2O_4)_{1-c}$

Изменение равновесного давления кислорода и параметров кристаллических решеток фаз, образующихся при диссоциации твердых растворов $(Ni_2TiO_4)_{0,2}\ (NiFe_2O_4)_{0,8}$; $(Ni_2TiO_4)_{0,5}\ (NiFe_2O_4)_{0,5}$, приведены на рис. 3.30 и 3.31. По виду зависимости $\lg P_{O_2}$ от степени отнятого кислорода и характеру твердых фаз весь процесс диссоциации твердого раствора $(Ni_2TiO_4)_{0,2}\ (NiFe_2O_4)_{0,8}$ можно разделить на пять участков. На первом (0—5%) происходит довольно резкое уменьшение $\lg P_{O_2}$: от —3,8 до —5,8. На участке 5—20% $\lg P_{O_2}$ постоянен, затем на кривой намечается перегиб, что отвечает началу третьего участка, на котором $\lg P_{O_2}$ уменьшается до —8,20 при 46%. Четвертому участку отвечает дальнейшее снижение $\lg P_{O_2}$ до —9,90, на пятом — до 85% $\lg P_{O_2}$ находится вблизи —10,00.

Процесс образования равновесных твердых фаз, соответствующих концу первого участка (5%), характеризуется уравнением

$$(Ni_2TiO_4)_{0,2}\ (NiFe_2O_4)_{0,8} + 0{,}2H_2 = \\ = 0{,}8(NiFe_2O_4)_{0,75}\ (Fe_2TiO_4)_{0,25} + 0{,}6NiO + 0{,}2H_2O, \quad (3.81)$$

Второй участок характеризует равновесие

$$NiO + H_2 \rightleftarrows Ni + H_2O. \quad (3.82)$$

Параметр решетки шпинельной фазы и состав ее остаются неизменными. На третьем участке ионы никеля и частично железа переходят из шпинельного твердого раствора в металлический:

$$(Ni_2TiO_4)_{0,2}\ (NiFe_2O_4)_{0,8} + mH_2 = \\ = (1-0{,}25m)Ni_{\frac{3(1,6-mx)}{4-m}}Fe_{\frac{6,4-3m(1-x)}{4-m}}Ti_{\frac{0,8}{4-m}}O_4 + 0{,}75mNi_xFe_{1-x} + mH_2O. \quad (3.83)$$

Изменение состава шпинельной фазы можно проследить по движению фигуративной точки по линии A_1A_1' в концентрационном треугольнике на рис. 3.32. По мере диссоциации состав шпинельной фазы приближается к линии твердых растворов Fe_2TiO_4—Fe_3O_4. Учитывая линейную зависимость параметра шпинельной фазы от степени отнятого кислорода на третьем участке (см. рис. 3.30), а также концентрационную зависимость параметра твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.4), можно определить состав образующегося твердого раствора. Уравнение, характеризующее зависимость между концентрацией твердого раствора $(Fe_2TiO_4)_y\ (Fe_3O_4)_{1-y}$ и величиной m — степенью отнятия кислорода на этом участке имеет вид

$$y = 0{,}375m - 0{,}335. \quad (3.84)$$

Так, концу третьего участка (46%) отвечает следующее соотношение между равновесными фазами

$$(Ni_2TiO_4)_{0,2}\ (NiFe_2O_4)_{0,8} + 1{,}84H_2 = \\ = 0{,}54\ (Fe_2TiO_4)_{0,35}\ (Fe_3O_4)_{0,65} + 1{,}38Ni_{0,87}Fe_{0,13} + 1{,}84H_2O. \quad (3.85)$$

Состав металлической фазы, найденный экспериментально с учетом концентрационной зависимости параметра ферроникеля, совпадает с расчетным. Отсюда можно заключить, что на третьем участке весь никель покидает шпинельную фазу, переходя в металлический твердый раствор.

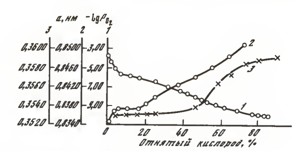


Рис. 3.30. Изменение равновесного давления кислорода (1) и параметров кристаллических решеток шпинельной (2) и металлической (3) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Ni_2TiO_4)_{0,2}(NiFe_2O_4)_{0,8}$

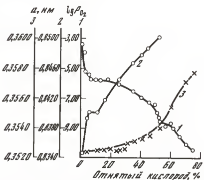


Рис. 3.31. Изменение равновесного давления кислорода (1) и параметров кристаллических решеток шпинельной (2) и металлической (3) фаз при диссоциации (1000° С) твердого раствора $(Ni_2TiO_4)_{0,5}(NiFe_2O_4)_{0,5}$

Четвертый и пятый участки связаны с диссоциацией магнетита и ортотитаната железа. Так, на четвертом участке ионы железа из шпинельной фазы переходит в металлическую:

$$(Fe_3O_4)_p \to 3(Fe)_p + 2O_2. \quad (3.86)$$

Используя константу равновесия реакции (3.86) по даным [219] и считая в первом приближении растворы близкими к идеальным, можно вычислить величину $\lg P_{O_2}$ для этого равновесия. При 60% она составляет —9,00 и подтверждается данными рис. 3.30. При 80% процесс отображается уравнением

$$(Ni_2TiO_4)_{0,2}\ (NiFe_2O_4)_{0,8} + 3{,}2H_2 = \\ = 0{,}2Fe_2TiO_4 + 2{,}4Ni_{0,5}Fe_{0,5} + 3{,}2H_2O, \quad (3.87)$$

которое хорошо подтверждается значениями параметров решеток шпинельной и металлической фаз при данном проценте отнятого кислорода (см. рис. 3.30).

На пятом участке имеет место диссоциация ортотитаната железа

$$Fe_2TiO_4 \to FeTiO_3 + (Fe)_p + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (3.88)$$

и переход железа в ферроникель.

В случае твердого раствора $(Ni_2TiO_4)_{0,5}(NiFe_2O_4)_{0,5}$ наблюдается аналогичный ход зависимости равновесного давления кислорода и параметров решеток фаз, находящихся в равновесии (см. рис. 3.31). На первом участке установлено равновесие между шпинельной фазой и NiO. Концу участка (4,0%) отвечает уравнение

$$(Ni_2TiO_4)_{0,5}\ (NiFe_2O_4)_{0,5} + 0{,}17H_2 = \\ = 0{,}83(Ni_2TiO_4)_{0,60}\ (Fe_3O_4)_{0,40} + 0{,}5NiO + 0{,}17H_2O. \quad (3.89)$$

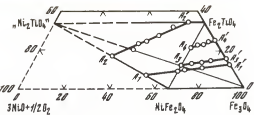


Рис. 3.32. Изменение состава шпинельной фазы по мере диссоциации твердых растворов в системе Ni—Ti—Fe—O

На втором участке (4,0—17,0%) в соответствии с равновесным давлением кислорода ($\lg P_{O_2} = -5{,}8$) получает развитие равновесие (3.82). На третьем участке (17,0—50,0%) меняется состав шпинельной фазы: ионы никеля и железа переходят в металлический твердый раствор.

Изменению состава шпинельной фазы соответствует движение фигуративной точки по линии A_2A_2' (см. рис. 3.32). К концу этой стадии диссоциации состав шпинели отвечает твердому раствору ортотитанатов никеля и железа:

$$(Ni_2TiO_4)_{0,5}(NiFe_2O_4)_{0,5}+2H_2= \\ =0{,}5(Ni_2TiO_4)_{0,18}(Fe_2TiO_4)_{0,82}+1{,}5Ni_{0,88}Fe_{0,12}+2H_2O. \qquad (3.90)$$

Четвертый участок (50,0—62,5%) характеризуется дальнейшим переходом никеля и железа из шпинельной фазы в металлическую и образованием фазы $MeTiO_3$ ($Me=Ni+Fe$). При 62,5% имеем

$$(Ni_2TiO_4)_{0,5}(NiFe_2O_4)_{0,5}+2{,}5H_2= \\ =0{,}5(NiTiO_3)_{0,12}(FeTiO_3)_{0,88}+2Ni_{0,72}Fe_{0,28}+2{,}5H_2O. \qquad (3.91)$$

Заключительный, пятый участок обусловлен равновесием

$$(FeTiO_3)_p \rightarrow (Fe)_p + TiO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (3.92)$$

и записывается при 75% уравнением

$$(Ni_2TiO_4)_{0,5}(NiFe_2O_4)_{0,5}+3H_2=2{,}5Ni_{0,60}Fe_{0,40}+0{,}5TiO_2+3H_2O. \qquad (3.93)$$

Результаты показывают, следовательно, что имеет место растворимость как в шпинельных (Ni_2TiO_4—Fe_2TiO_4), так и в растворах ильменитного типа ($FeTiO_3$—$NiTiO_3$).

3.5.2. Система $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$

В качестве примера рассмотрим результаты исследования двух составов с $c=0{,}33$ и $c=0{,}60$. На рис. 3.33 изображено изменение $\lg P_{O_2}$ (*1* и *1'*) и параметров кристаллических решеток равновесных фаз шпинельной (*2* и *2'*) и металлической (*3* и *3'*) при отнятии кислорода от твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_{0,33}(NiFe_2O_4)_{0,67}$ и $(Fe_2TiO_4)_{0,60}(NiFe_2O_4)_{0,40}$ соответственно. Вюститной фазы в продуктах диссоциации не найдено.

По характеру изменения величины $\lg P_{O_2}$ (*1*) процесс диссоциации можно разделить на два участка. Первый (0—22%) характеризуется уменьшением $\lg P_{O_2}$ от —6,30 до —8,30. На втором, начинающемся после точки перегиба, происходит дальнейшее падение $\lg P_{O_2}$.

По мере отнятия кислорода параметр кристаллической решетки шпинель-

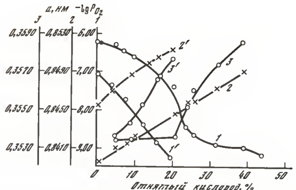


Рис. 3.33. Изменение равновесного давления кислорода (*1, 1′*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2, 2′*) и металлической (*3, 3′*) фаз при диссоциации (1000° C) твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_{0,33}(NiFe_2O_4)_{0,67}$, $(Fe_2TiO_4)_{0,6}(NiFe_2O_4)_{0,4}$ (*1′, 2′, 3′*)

ной фазы растет по закону, близкому к линейному (*2*). Металлический твердый раствор на первом участке, судя по его параметру, близок по составу к чистому никелю (*3*).

Для состава $(Fe_2TiO_4)_{0,6}(NiFe_2O_4)_{0,4}$ следует ожидать аналогичного хода процесса диссоциации. Заметное различие должно быть лишь на первом участке. Поэтому на рис. 3.33 приведены результаты, касающиеся лишь начала процесса (*1—3*).

Равновесие, существующее на первом участке, для обоих составов можно отобразить уравнением

$$Ni_{1-c}Ti_cFe_2O_4+mH_2= \\ =(1-0{,}25m)Ni_{\frac{4-(1-c)-3mx}{4-m}}Fe_{\frac{8-3m(1-x)}{4-m}}Ti_{\frac{4c}{4-m}}O_4+ \\ +0{,}75Ni_xFe_{1-x}+mH_2O. \qquad (3.94)$$

Состав шпинельной фазы изменяется по линиям A_2A_3' и A_4A_4' (см. рис. 3.32). Точкам их пересечения с бинарным разрезом Fe_2TiO_4—Fe_3O_4 отвечают $\lg P_{O_2}$, равные соответственно —8,30 и —9,30 (см. рис. 3.33, конец первого участка на кривых *1* и *1′*). Эти данные хорошо согласуются с равновесными давлениями кислорода в системе Fe_2TiO_4—Fe_3O_4 (п. 3.2.2) с учетом растворения железа в ферроникеле.

При дальнейшем отнятии кислорода магнетит, находящийся в растворе, восстанавливается непосредственно до металлического железа, минуя вюститную фазу. За счет такой «прямой» диссоциации и интенсивного обогащения ферроникеля железом и происходит наблюдаемый на втором участке рост параметра решетки металлической фазы (см. рис. 3.33). Шпинельная фаза переходит в ортотитанат железа, который, в свою очередь, восстанавливается до ильменита.

Таким образом, фазовые равновесия в системе Ni—Ti—Fe—O характеризуются двумя основными особенностями: наложением (одновременным развитием) двух последовательных в случае фаз постоянного состава равновесий шпинель—вюститная фаза и вюститная фаза—металл. Другая особенность — диссоциация магнетита, растворенного в шпинели, до металлической фазы непосредственно.

3.6. СИСТЕМА Cu—Mn—Fe—O

В этой системе все три иона подвергаются восстановлению по мере отнятия кислорода. Учитывая, что наряду с кубическими фазами в продуктах диссоциации присутствуют фазы с тетрагональной структурой, равновесия в этой системе имеют довольно сложный характер.

На рис. 3.34 приведены концентрационные зависимости равновесного давления кислорода при диссоциации твердых растворов $(MnFe_2O_4)_c \times (CuFe_2O_4)_{1-c}$ и $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ при 800 и 1000° С. Зависимости получены экстраполяцией кривых lg P_{O_2} — процент отнятого кислорода к нулевому значению последнего. Для обеих систем P_{O_2} закономерно уменьшается

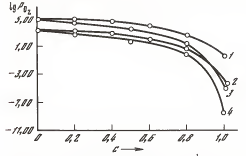


Рис. 3.34. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации от состава твердых растворов $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ *(1, 2)*, $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ *(3, 4)*

При T, °С: *2, 4* — 800, *1, 3*—1000

по мере замещения медного феррита гаусманитом или марганцевым ферритом. Снижение P_{O_2} имеет более резкий характер в области составов, богатых марганцевым ферритом или гаусманитом. Величина P_{O_2} меняется, как видно на рисунке, более чем на 10 порядков.

3.6.1. Система $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$

Равновесные условия при диссоциации твердых растворов в этой системе рассмотрим на примере трех составов, отвечающих $c=0{,}8$; 0,5; 0,2. Результаты для 800—1000° С представлены на рис. 3.35—3.37. В изменении равновесного давления кислорода и параметров кристаллических решеток сосуществующих фаз можно выделить пять основных участков, характерных для всех трех составов. На первом из них наблюдается резкое уменьшение равновесного давления кислорода до значений lg P_{O_2}, близких к —6,00. На втором участке для всех трех составов имеет место почти горизонтальная площадка. Третьему участку вновь отвечает значительное уменьшение P_{O_2}. Он заканчивается при lg P_{O_2} от —10,00 до —11,00. На четвертом и пятом участках равновесное давление кислорода плавно снижается до 10^{-14} Па. С уменьшением концентрации феррита меди в исходном твердом растворе протяженность всех участков уменьшается.

По рентгенографическим данным на первом участке равновесными твердыми фазами являются шпинельный твердый раствор переменного состава и ромбоэдрическая фаза постоянного состава $CuFeO_2$. К концу участка содержание $CuFeO_2$ максимально. Процесс отнятия кислорода на этом участке выражается уравнением

$$Cu_cMn_{1-c}Fe_2O_4 + mH_2 = \\ = (1-m)Cu_{\frac{c-1,5m}{1-m}}Mn_{\frac{1-c}{1-m}}Fe_{\frac{2-1,5m}{1-m}}O_4 + 1{,}5mCuFeO_2 + mH_2O. \quad (3.95)$$

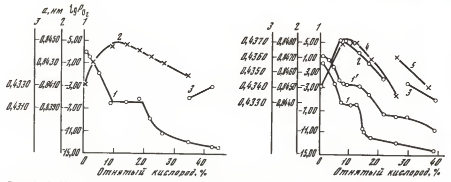


Рис. 3.35. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и закисной (*3*) фаз при диссоциации (800° С) твердого раствора $Cu_{0,8}Mn_{0,2}Fe_{2,0}O_4$

Рис. 3.36. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2, 4*) и закисной (*3, 5*) фаз при диссоциации твердого раствора

$Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ при 800° С (*1, 4, 5*) и 1000° С (*1′, 2, 3*)

Так как продукт диссоциации — фаза постоянного состава, то фигуративная точка, изображающая состав шпинельного твердого раствора, по мере диссоциации перемещается в концентрационном треугольнике по прямым линиям (рис. 3.38) A_1A_1'; A_2A_2'; A_3A_3' соответственно для исходных составов, отвечающих $c=0{,}8$; 0,5; 0,2. Концентрация медного феррита по мере отнятия кислорода уменьшается, что и обусловливает падение P_{O_2} на этом участке (см. рис. 3.35—3.37), который заканчивается при 10,0% ($c=0{,}8$), 6,5% ($c=0{,}5$) и 2,5% ($c=0{,}2$) отнятого кислорода. На рис. 3.38 этим процентам отвечают составы шпинельной фазы, изображаемые точками A_1', A_2', A_3', расположенными на линии твердых растворов $MnFe_2O_4$—$Cu_{0,5}Fe_{0,5}O_4$. Концу первого участка отвечает уравнение

$$Cu_cMn_{1-c}Fe_2O_4+0{,}5cH_2= \qquad (3.96)$$
$$=(1-0{,}5c)\left[(Cu^{1+}_{0,5}Fe^{3+}_{2,5}O_4)_{\frac{0,5c}{1-0,5c}}(MnFe_2O_4)_{\frac{1-c}{1-0,5c}}\right]+0{,}75cCuFeO_2+$$
$$+0{,}5cH_2O.$$

Используя значения параметра решетки шпинельного твердого раствора при 10,0% ($c=0{,}8$), 6,5% ($c=0{,}5$) и 2,5% ($c=0{,}2$) отнятого кислорода и вычислив состав этого раствора по уравнению (3.96), можно найти зависимость $a(c)$ для системы $(MnFe_2O_4)_c(Cu_{0,5}Fe_{0,5}O_4)_{1-c}$. Она имеет линейный характер (см. рис. 2.12).

Равновесие на втором участке характеризуется диссоциацией ромбоэдрической фазы до магнетита, уходящего в твердый раствор, и металлической меди. В конце участка $CuFeO_2$ исчезает. Процесс отнятия кислорода можно представить уравнением

$$0{,}75cCuFeO_2+0{,}5cH_2=0{,}25c(Fe_3O_4)_p+0{,}75cCu+0{,}25cH_2O. \qquad (3.97)$$

Из (3.97) следует, что концу участка должны отвечать 20,0% ($c=0{,}8$), 12,5% ($c=0{,}5$) и 5,0% ($c=0{,}2$) отнятого кислорода, что хорошо согласуется с экспериментальными данными и подтверждает обсуждаемую схему.

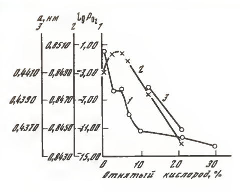
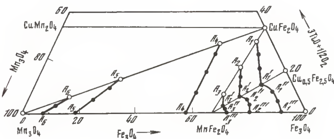


Рис. 3.37. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и закисной (*3*) фаз при диссоциации (800° С) твердого раствора $Cu_{0,2}Mn_{0,8}Fe_2O_4$

Рис. 3.38. Изменение состава шпинельной фазы при диссоциации твердых растворов в системе Cu—Mn—Fe—O



Шпинельный твердый раствор становится трехкомпонентным раствором феррита марганца, магнетита и феррита одновалентной меди. Фигуративная точка, изображающая состав раствора, перемещается по линиям $A_1'A_1''$; $A_2'A_2''$; $A_3'A_3''$ (см. рис. 3.38). Хотя на этом участке диссоциирует фаза постоянного состава, продукт ее — шпинельная фаза — меняет свой состав, поэтому имеет место слабое уменьшение P_{O_2}.

На третьем и четвертом участках в продуктах диссоциации рентгенографически обнаруживаются шпинельный твердый раствор переменного состава, медь и закисная фаза MeO (Me=Fe+Mn). В конце четвертого участка шпинельная фаза исчезает. На пятом участке продуктами диссоциации являются медь, железо и MeO (Me=Fe+Mn).

На третьем участке процесс отнятия кислорода сопровождается диссоциацией феррита одновалентной меди по схеме

$$(Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4)_p \rightarrow 0,83(Fe_3O_4)_p + 0,5Cu + 0,34O_2. \qquad (3.98)$$

Магнетит растворяется в шпинельной фазе. Конец участка совпадает с полным исчезновением феррита $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ при 27,0% ($c=0,8$), 16,5% ($c=0,5$), 6,5% ($c=0,2$) отнятого кислорода. Шпинельный твердый раствор переходит в бинарный раствор марганцевого феррита с магнетитом. Изменение состава раствора на этом участке описывается перемещением фигуративной точки по линии $A_1''A_1'''$; $A_2''A_2'''$; $A_3''A_3'''$. Параметры кристаллической решетки шпинельного раствора, состав которого отвечает точкам A_1''', A_2''', A_3''', хорошо согласуются с данными о зависимости $a(c)$ в бинарной системе $(MnFe_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ [92], что подтверждает схему кристаллохимических превращений на третьем участке.

Дальнейшее отнятие кислорода (четвертый участок) от шпинельных растворов $(MnFe_2O_4)_x(Fe_3O_4)_{1-x}$ приводит к образованию твердого раствора закисей MnO—FeO. Шпинельная фаза обогащается магнетитом, параметр ее кристаллической решетки закономерно уменьшается (см. рис. 3.35—3.37). При 45,0% ($c=0{,}8$), 37,5% ($c=0{,}5$) и 30,0% ($c=0{,}2$) шпинельная фаза полностью переходит в закисную. Последняя (на пятом участке) диссоциирует с образованием металлического железа и MnO.

Таким образом, при диссоциации твердых растворов ферритов марганца и меди сначала вся медь переходит из двухвалентного состояния в одновалентное. Ионы Cu^{1+} поровну распределяются между шпинельной и ромбоэдрической фазами (первый участок). Затем происходит одновременное снижение валентности ионов меди ($Cu^+ \rightarrow Cu^0$) и железа ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$). На втором участке металлическая медь образуется за счет ромбоэдрической фазы, на третьем — за счет шпинельной.

3.6.2. Система $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$

Равновесные давления кислорода при диссоциации твердых растворов с $c=0{,}2$; 0,6; 0,8 при 800° С приведены на рис. 3.39—3.41. Здесь же показано изменение параметров кристаллических решеток равновесных шпинельной и вюститной фаз. Кривые $\lg P_{O_2}$ для всех трех составов имеют аналогичный характер. В начале процесса наблюдается значительное падение $\lg P_{O_2}$ до —5,00, затем слабое уменьшение до —6,5, а к концу процесса резкий спад до —14,00. Рентгенографический анализ продуктов диссоциации показал, что при малых степенях восстановления в равновесии находятся шпинельный твердый раствор переменного состава и ромбоэдрическая фаза постоянного состава $CuFeO_2$. Затем появляется металлическая медь, а после исчезновения $CuFeO_2$ в твердых продуктах наблюдается и вюститная фаза — твердый раствор закисей марганца и железа.

На основании рентгенографических данных последовательность кристаллохимических превращений может быть выражена на первом участке, когда в равновесии находятся шпинельная и ромбоэдрическая фазы:

$$(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c} + mH_2 = \\ =(1-m)Cu_{1-c-1,5m}Mn_{3c}Fe_{2(1-c)-1,5m}O_4 + 1{,}5mCuFeO_2 + mH_2O. \quad (3.99)$$

По мере восстановления концентрация меди в шпинельном твердом растворе уменьшается. Концу участка 13,3% ($c=0{,}2$), 6,7% ($c=0{,}6$), 3,3% ($c=0{,}8$) отвечает уравнение

$$(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c} + \frac{2(1-c)}{3}H_2 = \quad (3.100)$$

$$=\left(\frac{1+2c}{3}\right)Fe_{\frac{3-3c}{1+2c}}Mn_{\frac{9c}{1+2c}}O_4 + (1-c)CuFeO_2 + \frac{2(1-c)}{3}H_2O.$$

Содержание ромбоэдрической фазы максимально. Шпинельная фаза переходит в бинарный твердый раствор магнетита с гаусманитом. Параметры кристаллической решетки шпинельной фазы, найденные для этих количеств отнятого кислорода, удовлетворительно согласуются с таковыми, полученными для системы Fe_3O_4—Mn_3O_4 [92], при составах, отвечающих уравнению (3.100). Фигуративная точка, отображающая изменение состава шпи-

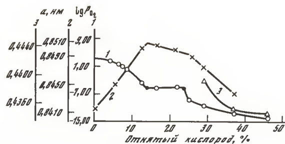


Рис. 3.39. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и закисной (*3*) фаз при диссоциации (800° C) твердого раствора $(Mn_3O_4)_{0,2}(CuFe_2O_4)_{0,8}$

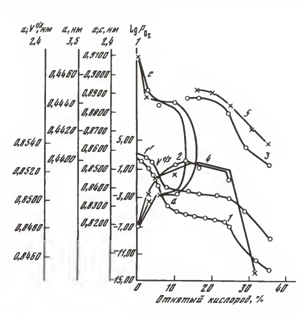


Рис. 3.40. Изменение равновесного давления кислорода (*1, 1'*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2, 4*) и закисной (*3, 5*) фаз при диссоциации твердого раствора $(Mn_3O_4)_{0,6}(CuFe_2O_4)_{0,4}$ при 800° C (*1, 4, 5*) и 1000° C (*1', 2, 3*)

нельной фазы, перемещается по линиям A_4A_4', A_5A_5', A_6A_6' (см. рис. 3.38).

На втором участке процесс диссоциации характеризуется уменьшением содержания в твердых продуктах ромбоэдрической фазы $CuFeO_2$ и образованием в качестве самостоятельной металлической меди:

$$(1-c)CuFeO_2+2/3(1-c)H_2=(1-c)Cu+1/3(1-c)(Fe_3O_4)_p+ \\ +2/3(1-c)H_2O. \qquad (3.101)$$

Образующийся в процессе диссоциации магнетит растворяется в шпинельной фазе. Участок заканчивается для составов с $c=0{,}2$; 0,5; 0,8 соответственно при 26,7; 13,3; 6,7% отнятого кислорода. Учитывая количество магнетита, растворившегося в шпинельной фазе (3.101), количество и состав этой фазы в конце первого участка (3.100), легко найти состав шпинельного

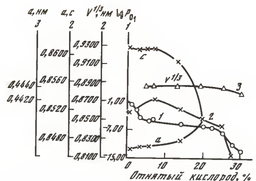


Рис. 3.41. Изменение равновесного давления кислорода (*1*) и параметров кристаллических решеток шпинельной (*2*) и закисной (*3*) фаз при диссоциации (800° С) твердого раствора $(Mn_3O_4)_{0,8}(CuFe_2O_4)_{0,2}$

твердого раствора в конце второго участка. Его можно записать в виде

$$\left(\frac{2+c}{3}\right)Fe_{\frac{6-6c}{2+c}}Mn_{\frac{9c}{2+c}}O_4. \qquad (3.102)$$

Экспериментально найденные параметры кристаллической решетки шпинельной фазы при 26,7; 13,3; и 6,7% отнятого кислорода (см. рис. 3.39—3.41) удовлетворительно согласуются с измеренными в системе Fe_3O_4—Mn_3O_4 для тех же концентраций.

При дальнейшем восстановлении (третий участок) в равновесии находятся две твердые фазы: шпинельный твердый раствор магнетита с гаусманитом и вюститный твердый раствор закисей марганца и железа. Количество шпинельной фазы уменьшается, вюститной — растет. Полностью шпинельная фаза переходит в вюститную при степенях отнятого кислорода, определяемых выражением

$$(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}+(2-c)H_2= \\ =(2+c)Fe_{\frac{2-2c}{2+c}}Mn_{\frac{3c}{2+c}}O+(1-c)Cu+(2-c)H_2O, \qquad (3.103)$$

что соответствует 45,0; 35,0; 30,0% отнятого кислорода для $c=0{,}2$; 0,6; 0,8. Диссоциация вюститной фазы заканчивается образованием закиси марганца и металлического железа.

Предложенная последовательность кристаллохимических превращений при диссоциации твердых растворов $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ удовлетворительно объясняет изменение равновесного давления кислорода. На первом участке резкое уменьшение $\lg P_{O_2}$ связано с уменьшением концентрации феррита меди в шпинельном твердом растворе. На втором участке $\lg P_{O_2}$ близок по величине к характерному для равновесия

$$CuFeO_2 \rightarrow Cu+1/3Fe_3O_4+1/3O_2, \qquad (3.104)$$

подробно изученному в работе [220]. Слабое уменьшение $\lg P_{O_2}$ вызвано изменением состава шпинельного твердого раствора из-за растворения в нем магнетита.

На третьем участке для состава $(Mn_3O_4)_{0,2}(CuFe_2O_4)_{0,8}$ характер изме-

нения P_{O_2} (после 26,7%) аналогичен таковому при диссоциации твердого раствора марганцевого феррита с магнетитом [215]. При $c=0,2$ выражение (3.102) можно представить как $(MnFe_2O_4)_{0,81}(Fe_3O_4)_{0,19}$. Найденное P_{O_2} согласуется с [215]. Для двух других исходных составов шпинельная фаза к концу второго участка является уже твердым раствором марганцевого феррита с гаусманитом: $(MnFe_2O_4)_{0,47}(Mn_3O_4)_{0,53}$ ($c=0,6$), $(MnFe_2O_4)_{0,21}\times$ $\times(Mn_3O_4)_{0,79}$ ($c=0,8$). Их диссоциация характеризуется уменьшением концентрации гаусманита в растворе и выпадением вюститной фазы, близкой по составу к MnO, что и подтверждается экспериментально (см. рис. 3.39—3.41). Значения P_{O_2} определяются равновесием

$$(Mn_3O_4)_p \rightarrow 3MnO + \tfrac{1}{2}O_2. \qquad (3.105)$$

Состав шпинельной фазы приближается к чистому $MnFe_2O_4$. Его диссоциация рассмотрена выше (п. 3.2.1).

Таким образом, процесс диссоциации в системе $(Mn_3O_4)_c\times$ $\times(CuFe_2O_4)_{1-c}$ характеризуется вначале понижением валентности ионов меди ($Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}$) с переходом ее в фазу $CuFeO_2$. На втором участке одновременно восстанавливаются медь ($Cu^{+}\rightarrow Cu^{0}$) и железо ($Fe^{3+}\rightarrow$ $\rightarrow Fe^{2+}$). Медь образует металлическую фазу, а двухвалентное железо переходит в шпинель. Начинается также переход $Mn^{3+}\rightarrow Mn^{2+}$ (при больших концентрациях гаусманита в растворе), получающего развитие на третьем участке.

Влияние температуры на распределение ионов между сосуществующими равновесными фазами изучалось для составов $(CuFe_2O_4)_{0,5}\times$ $\times(MnFe_2O_4)_{0,5}$ и $(Mn_3O_4)_{0,6}(CuFe_2O_4)_{0,4}$. Измерения проводили при 800 и 1000° С (см. рис. 3.36 и 3.40). Из рисунков следует, что заметного изменения (при одной и той же степени отнятия кислорода) величин параметров кристаллической решетки шпинельной фазы не происходило. Таким образом, изменение содержания ионов металлов в шпинели, например, из-за растворимости в ней продуктов диссоциации ($CuFeO_2$, MeO) не наблюдается.

Однако переход тетрагональной фазы в кубическую при 1000° С происходит на более ранней стадии (см. рис. 3.40). Это связано с перераспределением по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам шпинельной фазы (при изменении температуры) ионов Cu^{2+}, Mn^{3+}, ответственных за тетрагональные искажения решетки [100].

Параметр же кристаллической решетки вюститной фазы с повышением температуры заметно уменьшается (см. рис. 3.36, 3.40). Это изменение может быть следствием трех причин: изменения концентрации марганца и железа в вюститной фазе, частичного растворения меди в ней и, наконец, может быть связано с изменением дефектности вюститной фазы. Однако при неизменном составе шпинельной фазы содержание закисей марганца и железа в вюститной фазе при данной степени отнятого кислорода, следовательно, также не меняется. Растворение меди в вюститной фазе скорее увеличивало бы параметр ее решетки при переходе от 800 к 1000° С (повышение концентрации крупных по размеру ионов меди в MeO), а не уменьшало. Следовательно, снижение параметра решетки вызвано увеличением дефектности вюститной фазы с ростом температуры.

Таким образом, фазовые равновесия при диссоциации многокомпонентных феррошпинелей, рассмотренные выше, сопровождаются сложными кристаллохимическими превращениями в твердых фазах и существенно отличаются от равновесий с участием фаз постоянного состава рядом общих закономерностей.

3.7. СВЯЗЬ РАВНОВЕСНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА С ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ОКСИДОВ

Примем, что существование взаимной растворимости шпинельной (Me_3O_4) и вюститной (MeO) фаз по крайней мере при температурах 1000° С не имеет места. Об этом свидетельствуют и литературные данные (см. гл. 2), и наши непосредственные опыты, когда после длительного совместного отжига (десятки часов) этих фаз заметной растворимости обнаружено не было.

При обсуждении связи равновесного давления кислорода с последовательностью твердофазных превращений в относительно простых системах Me—Fe—O (п. 3.1) можно отметить, что фазовые равновесия в системах Mg—Ti—Fe—O и Mn—Ti—Fe—O имеют сходство в своих существенных чертах, как и фазовые равновесия в системах Co—Ti—Fe—O и Ni—Ti——Fe—O. Система Cu—Mn—Fe—O имеет свою специфику [221].

3.7.1. Равновесия в системах Me—Ti—Fe—O (Me ≡ Mg, Mn)

Прежде всего, как следует из экспериментальных данных, относящихся к этим системам, наблюдается несколько типов фазовых равновесий. В табл. 12 показаны сосуществующие в равновесии твердые фазы (кроме газовой) для разных исходных твердых растворов шпинельного типа.

Для представленных в табл. 12 фазовых равновесий (кроме двух первых — с участием фаз постоянного состава) характерным является то, что равновесное давление кислорода в газовой фазе меняется непрерывно по мере отнятия кислорода от твердой фазы. В соответствии с законом действующих масс это означает, что состав твердых фаз, участвующих в равновесии, также непрерывно меняется по мере течения процесса.

Рассмотрим для конкретности систему Mg—Ti—Fe—O. На рис. 3.42 по оси абсцисс отложена величина x в формуле MeO_x, характеризующая

Таблица 12

Равновесные фазы при диссоциации феррошпинелей в системе Me—Ti—Fe—O (Me = Mg, Mn)

Система	Шпинельная	Ромбоэдрическая	Вюститная
$FeTiO_3$	—	—	—
Fe_2TiO_4	—	$FeTiO_3$	Fe
$(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$	$Fe^{2+}_{1+x}Fe^{3+}_{1-x}TiO_4$	—	FeO_{1+z}
$(Fe_2TiO_4)_c(Me_2TiO_4)_{1-c}$	$Fe^{2+}_xMe^{2+}_{2-x}TiO_4$	$Fe_yMe_{1-y}TiO_3$	—
$(Fe_2TiO_4)_c(MeFeO_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Me_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Fe_zMe_{1-z}O$
$(Me_2TiO_4)_c(MeFe_2O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Me_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Fe_zMe_{1-z}O$
$(Me_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Me_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Fe_zMe_{1-z}O$
$(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Mn_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Fe_zMn_{1-z}O$
$(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$	$Mn^{2+}_{1+x}Mn^{3+}_{1-x}TiO_4$	—	MnO

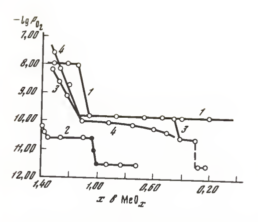


Рис. 3.42. Изменение равновесного давления кислорода при диссоциации (1000° С) твердых растворов

1 — Fe_3O_4, *2* — Fe_2TiO_4 *3* — $(Fe_2TiO_4)_{0,3}(Fe_3O_4)_{0,7}$, *4* — $(Mg_2TiO_4)_{0,33}(Fe_3O_4)_{0,67}$

брутто-состав твердых фаз, присутствующих в качестве равновесных при последовательном отнятии кислорода. Она меняется от значения 1,33 для исходного шпинельного оксида до 0 для чистого металла. По оси ординат отложена величина $\lg P_{O_2}$ (Па) — равновесного давления кислорода в газовой фазе для разных шпинельных растворов и продуктов их диссоциации (1000° С). Кривая *1* отвечает последовательности равновесий в чистой системе Fe—O (п. 3.1) В интервале x от 1,33 до 0,13 в равновесии находятся магнетит и вюстит — фазы постоянного состава (3.4), и в соответствии с законом действующих масс при данной температуре равновесное давление кислорода P_{O_2} есть величина постоянная:

$$P_{O_2}=K_1. \tag{3.106}$$

На втором участке $(1{,}05 \geqslant x \geqslant 0)$ равновесными фазами являются вюстит постоянного состава и металлическое железо (3.6). Между этими участками лежит область $(1{,}05 < x < 1{,}13)$ (3.6), соответствующая равновесию вюститной фазы переменного состава с газовой фазой, в которой равновесное давление кислорода теперь уже меняется в соответствии с изменением состава вюститной фазы (рис. 3.42, *1*).

Диссоциация другого шпинельного оксида — ортотитаната железа (Fe_2TiO_4) — схематично изображается кривой *2*. Процесс заканчивается при $x=0{,}67$ (до двуокиси титана и железа) и подробно рассмотрен выше.

Последовательность превращений при диссоциации твердого раствора магнетита с ортотитанатом железа $(Fe_3O_4)_{0,7}(Fe_2TiO_4)_{0,3}$ сопровождается изменением $\lg P_{O_2}$, изображаемым кривой *3* (см. рис. 3.32). Отмеченные пять участков на этом рисунке отвечают изменению x в интервале 1,33—1,15; 1,15—0,44; 0,44—0,40; 0,40—0,30; 0,30—0,20 соответственно. Процесс заканчивается при $x=0{,}20$ (двуокись титана и железо).

Анализ равновесий, характеризуемых кривой *3*, прежде всего показывает, что процесс диссоциации твердого раствора не является лишь суммой превращений, наблюдаемых при диссоциации обоих компонентов. Основное отличие состоит в том, что превращения, описываемые уравнениями (3.4) и (3.6), происходят не последовательно друг за другом, как при диссоциации чистого магнетита, а накладываются: переход магнетита в вюстит еще полностью не завершен, а начинается образование металлического железа за счет вюститной фазы. Дело в том, что при диссоциации магнетита из раствора равновесное давление кислорода определяется согласно закону действующих масс не (3.106), а уравнением

$$P_{O_2}=K_1 a_{Fe_3O_4}, \tag{3.107}$$

где $a_{Fe_3O_4}$ — термодинамическая активность магнетита в шпинельном твердом растворе. При некотором значении этой активности равновесное давление кислорода становится меньше, чем для равновесия (3.6). Оно и получает развитие [1].

Иными словами, последовательность превращений при диссоциации твердых растворов феррошпинелей отличается от характерной, отвечающей известному принципу последовательности превращений А. А. Байкова [201]: шпинельная фаза сразу, минуя вюститную, переходит в металл. Это обстоятельство отмечалось и в работе [222].

Если в предыдущем примере усматривается, что восстановление трехвалентного железа из твердого раствора затруднено по сравнению с его восстановлением из соответствующей индивидуальной фазы (происходит при меньших P_{O_2}), то возможен и противоположный процесс — переход трехвалентного железа из раствора осуществляется энергетически легче, — происходит при больших значениях P_{O_2}, чем в случае восстановления индивидуальной фазы.

Для иллюстрации этого положения рассмотрим последовательность превращений при диссоциации твердых растворов магнетита с ортотитанатом магния $(Fe_3O_4)_{0,67}(Mg_2TiO_4)_{0,33}$ (см. рис. 3.42, *4*). Из данных, приведенных в п. 3.2.6, следует, что последовательность превращений характеризуется двумя участками, где величина x меняется в интервале 1,33—1,13 и 1,13—0,44.

Основная особенность диссоциации состоит в том, что равновесное давление кислорода в начале процесса существенно выше, чем при диссоциации чистого магнетита (см. рис. 3.42, *1*, *4*). Переход трехвалентного железа из шпинельного раствора в двухвалентное (закисную фазу) осуществляется энергетически легче (при больших значениях P_{O_2}), чем аналогичный переход при диссоциации чистого магнетита до вюстита. Это обстоятельство связано с распределением ионов по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам кристаллической решетки феррошпинели. Так, полагая, что исходный твердый раствор представляет раствор, компонентами которого являлись магниевый феррит и ортотитанат железа $(MgFe_2O_4)_{0,67}\times(Fe_2TiO_4)_{0,33}$, можно объяснить повышение P_{O_2}: равновесное давление кислорода при диссоциации магниевого феррита на несколько порядков превышает таковое при диссоциации магнетита (см. рис. 3.1). Его присутствие в качестве компонента в твердом растворе и объясняет увеличение P_{O_2}. Оставляя детальное обсуждение природы твердых растворов до гл. 4, отметим только, что квазибинарные твердые растворы $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ можно представить, с другой стороны, как трехкомпонентные растворы ортотитанатов магния и железа с магнетитом (треугольник Mg_2TiO_4—Fe_2TiO_4—$MgFe_2O_4$, см. рис. 2.1, *а*):

$$(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}=$$

$$=(Fe_2TiO_4)_{\frac{1-c}{2}}(Mg_2TiO_4)_{\frac{3c-1}{2}}(MgFe_2O_4)_{1-c} \qquad (3.108)$$

[1] Величины K_1 в (3.106) и (3.107) отличаются друг от друга вследствие разной дефектности вюстита, равновесного магнетиту в обоих случаях. Их обсуждение проведено в [182, 223].

7 Зак 705

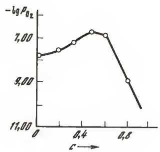


Рис. 3.43. Зависимость равновесного давления кислорода (1000° С) от концентрации твердого раствора $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

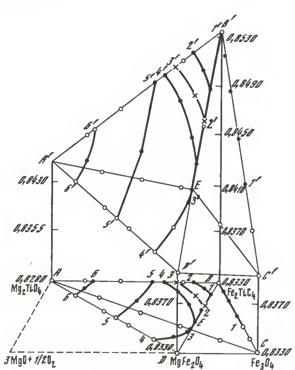


Рис. 3.44. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов в системах

$MgFe_2O_4—Mg_2TiO_4—Fe_2TiO_4$, $Fe_2TiO_4 — Fe_3O_4—$ $— MgFe_2O_4$

в интервале $1/3 \leqslant c \leqslant 1$, и как растворы магниевого феррита, ортотитаната железа и магнетита (треугольник $MgFe_2O_4—Fe_2TiO—Fe_3O_4$);

$$(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c} = (MgFe_2O_4)_{2c}(Fe_2TiO_4)_c(Fe_2O_4)_{1-3c} \qquad (3.109)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 1/3$. Ниже будет показано, что твердые растворы брутто-состава, указанного в левой части, имеют распределение катионов в кристаллической решетке, близкое к аддитивному, составленному из распределений компонентов, расположенных в правой части равенств (3.108), (3.109). Это подтверждается и экспериментальными данными рис. 3.43, где представлено изменение равновесного давления кислорода от концентрации растворов $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$. Экспериментальные точки получены экстраполяцией начальных участков кривых $\lg P_{O_2}$ — процент отнятого кислорода к нулевому значению последнего. Кривая с максимумом

соответствует тому обстоятельству, что при добавлении к каждому из компонентов (ортотитанату магния или магнетиту) второй составляющей происходит перераспределение катионов по подрешеткам шпинельной структуры и образование магниевого феррита как компонента раствора. Максимальное его содержание достигается при $c=1/3$ [224].

Сравнение фазового состава продуктов частичной диссоциации ортотитаната железа (см. рис. 3.42, *2*) и твердых растворов ортотитаната магния с магнетитом (*4*) приводит к еще одному важному следствию. В конце первого участка ($x=1,13$) состав шпинели близок к Fe_2TiO_4 и находится в равновесии с закисной фазой $MeO_{1,05}$ ($Me=Mg+Fe$). Однако диссоциация ортотитаната железа в этом случае происходит, во-первых, при больших давлениях P_{O_2}, чем в случае исходного Fe_2TiO_4 (ср. кривые *2* и *4*), и, во-вторых, ромбоэдрической фазы в продуктах диссоциации, как отмечалось, не наблюдается. Оба эти обстоятельства связаны с присутствием закисной фазы. Можно считать, что превращение $Fe_2TiO_4 \rightarrow FeTiO_3$ не получает развития, так как окись магния вступает во взаимодействие с продуктом диссоциации. Шпинельная фаза обогащается ортотитанатом магния. А так как продукт диссоциации вступает непрерывно в новое взаимодействие, равновесие типа (3.24) сдвигается вправо, давление кислорода увеличивается (в сравнении с $\lg P_{O_2}$ $Fe_2TiO_4/FeTiO_3=-10,60$), что и наблюдается на опыте.

Таким образом, в условиях контакта с другими фазами кристаллохимические превращения в данной системе протекают при равновесных давлениях кислорода, значительно отличающихся от тех, которые характерны для превращений в той же системе, но в отсутствие этих фаз. Более того, последовательность превращений можно изменить в том или ином требуемом направлении, если в процессе диссоциации продукты ее привести в соприкосновение с соответствующими фазами.

По мере отнятия кислорода от квазибинарных систем смесями H_2+H_2O в равновесных условиях фигуративные точки, изображающие состав шпинельных фаз, перемещались по некоторым кривым в концентрационном треугольнике (пути диссоциации) и свидетельствовали об образовании более сложных твердых растворов с постепенно меняющейся концентрацией компонентов (см. рис. 3.6). Определяя их состав при каждом проценте отнятого кислорода и сопоставляя с измеренными при том же проценте параметрами кристаллической решетки, можно было построить зависимости $a(c)$ в широком интервале концентраций с помощью ограниченного количества исходных образцов.

Результаты представлены на рис. 3.44 в виде пространственной диаграммы, в основании которой расположена часть концентрационного треугольника с вершинами Mg_2TiO_4, Fe_2TiO_4, Fe_3O_4, $MgFe_2O_4$. Линии *1—1 ... 6—6* обозначают пути диссоциации различных квазибинарных растворов (см. рис. 3.6). Каждому компоненту соответствует вертикальная ось, где отложены параметры их кристаллической решетки.

Измеренные значения параметра кристаллической решетки твердых растворов для всех исследованных составов при различных процентах отнятого кислорода построены на диаграмме (темные точки). Здесь же нанесены параметры кристаллической решетки квазибинарных систем, полученных непосредственным синтезом из оксидов (см. гл. 2). Эти составы изображены кружками.

Оказалось, что все значения параметров решетки располагаются в плоскостях $A'D'B'$ и $D'B'C'$, отвечающих составам, расположенным в частных концентрационных треугольниках ADB и DBC соответственно. Параметры кристаллической решетки твердых растворов в концентрационном треугольнике ADB в пределах ошибок измерений меняются по аддитивному закону в соответствии с уравнением

$$a(\text{нм}) = 0{,}8445c_1 + 0{,}8535c_2 + 0{,}8395(1 - c_1 - c_2), \tag{3.110}$$

где c_1 и c_2 — концентрации ортотитанатов магния и железа соответственно.

Для твердых растворов, расположенных в концентрационном треугольнике DBC, аналогичную зависимость можно представить уравнением

$$a(\text{нм}) = 0{,}8535c_3 + 0{,}8395c_4 + 0{,}8395(1 - c_3 - c_4), \tag{3.111}$$

где c_3 и c_4 — концентрации ортотитаната железа и магнетита.

В уравнениях (3.110) и (3.111) величины 0,8445; 0,8535; 0,8395; 0,8395 отвечают параметрам кристаллической решетки чистых компонентов: ортотитанатов магния, железа, феррита магния и магнетита соответственно.

Можно заключить, что в системе Mg—Ti—Fe—O имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов и в квазитройных шпинельных твердых растворах Mg_2TiO_4—Fe_2TiO_4—$MgFe_2O_4$ (ADB), Fe_2TiO_4—$MgFe_2O_4$—Fe_3O_4 (BDC).

Сравнение параметров кристаллической решетки квазибинарных твердых растворов, полученных синтезом из оксидов, с параметрами решетки тех же растворов, образующихся в процессе диссоциации, показало их полное согласие. Следовательно, атмосферы синтеза (парциальное давление кислорода в газовой фазе), использованные при обжиге оксидов, обеспечивали получение образцов, близких по составу к низкокислородной границе шпинельного поля.

Заметим, что, хотя синтез проводился при более высокой температуре (1200° С), чем опыты по исследованию равновесных условий (1000° С), сравнение тех и других образцов представляется оправданным, так как даже если при более высокой температуре параметры решетки непосредственно синтезированных образцов близки к характерным для низкокислородной границы шпинельного поля при 1000° С, то это тем более выполняется для параметров решетки образцов, синтезированных при более низкой температуре.

Таким образом, изменения параметра кристаллической решетки, найденные для квазибинарных систем, обусловлены в основном изменением состава (концентрации ионов металлов) и распределением ионов по узлам шпинельной решетки твердых растворов системы Mg—Ti—Fe—O.

Аналогичные закономерности имеют место и в системе Mn—Ti—Fe—O. Изменения концентрации компонентов в шпинельной фазе происходят таким образом, что фигуративные точки, изображающие ее состав, перемещаются по мере отнятия кислорода к чистому ортотитанату железа (см. рис. 3.16, линия A_1A_1') или его твердым растворам с ортотитанатом марганца (линии A_2A_2', A_3A_3', A_4A_4', A_5A_5', A_6A_6', т. е. к квазибинарной системе Fe_2TiO_4—Mn_2TiO_4, характеризующейся наименьшими давлениями кислорода из всех систем в концентрационной области Mn_3O_4—Mn_2TiO_4—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4.

Дальнейшая диссоциация чистого ортотитаната железа или его твердых

растворов с ортотитанатом марганца, находящихся в контакте с вюститной фазой, существенно отличается от таковой в отсутствие вюститной фазы. В условиях, когда продукт диссоциации ортотитаната железа ($FeTiO_3$) вступает в новое взаимодействие с закисью марганца сосуществующей вюститной фазы, равновесие реакции (3.24) сдвигается вправо и равновесное давление увеличивается. Напротив, равновесное давление кислорода при диссоциации закиси железа из вюститного твердого раствора MeO ($Me=Mn+Fe$) уменьшается по сравнению с характерным для равновесия (3.6) в чистой системе Fe—O.

Это «сближение» значений P_{O_2} для обеих реакций, как и в предыдущей системе, приводит в итоге к их одновременному развитию и, как следствие, к выпадению из последовательности превращений стадии с участием ромбоэдрической фазы, что и наблюдалось на опыте. В этом случае диссоциация Fe_2TiO_4 начинается при величине $\lg P_{O_2}$ (Па) $= -9{,}90$ (см. рис. 3.14, *1* при 15% отнятого кислорода). Твердые растворы ортотитаната железа с ортотитанатом марганца (см. рис. 3.16, точки A_2', A_3', A_4', A_6') диссоциируют аналогичным образом, но, как и следовало ожидать, при давлениях $\lg P_{O_2}$, постепенно уменьшающихся с увеличением концентрации Mn_2TiO_4 в растворе от $-9{,}90$ до $-11{,}40$. Это легко устанавливается при сравнении значений $\lg P_{O_2}$ на рис. 3.17, кривая *1* при 20% отнятого кислорода, кривая *2* при 12,5%, рис. 3.20, кривая *1* при 15% и рис. 3.17, кривая *3* при 5%, которые как раз и отвечают составам шпинельной фазы в точках A_2', A_3', A_6', A_4' соответственно.

Пространственная диаграмма для системы Mn—Ti—Fe—O показана на рис. 3.45. Линии *1—1 ... 6—6* обозначают пути диссоциации различных квазибинарных твердых растворов (п. 3.3). Измеренные значения параметров кристаллической решетки для всех исследованных составов при различных процентах отнятого кислорода показаны темными точками. Параметры кристаллических решеток квазибинарных систем, полученных непосредственным обжигом оксидов, обозначены кружками.

В этой системе все значения параметров кристаллических решеток располагаются в плоскостях $A'D'E$, $A'D'B'$, $D'B'C'$, отвечающих системам, расположенным в частных концентрационных треугольниках ADE, ADB, DBC соответственно. Параметры кристаллической решетки твердых растворов в концентрационном треугольнике ADE изменяются по аддитивному закону в соответствии с уравнением

$$a(\text{нм}) = 0{,}8555c_1 + 0{,}8679c_2 + 0{,}8515(1 - c_1 - c_2), \quad (3.112)$$

где c_1 и c_2 — концентрации гаусманита и ортотитаната марганца соответственно.

Для твердых растворов, расположенных в концентрационном треугольнике ADB, аналогичная зависимость выражается уравнением

$$a(\text{нм}) = 0{,}8679c_3 + 0{,}8535c_4 + 0{,}8515(1 - c_3 - c_4), \quad (3.113)$$

где c_3 и c_4 — концентрации ортотитанатов марганца и железа. Наконец, для твердых растворов в частном концентрационном треугольнике DBC изменение параметра кристаллической решетки с составом происходит аддитивно по уравнению

$$a(\text{нм}) = 0{,}8515c_5 + 0{,}8535c_6 + 0{,}8395(1 - c_5 - c_6), \quad (3.114)$$

где c_5 и c_6 — концентрации марганцевого феррита и ортотитаната железа

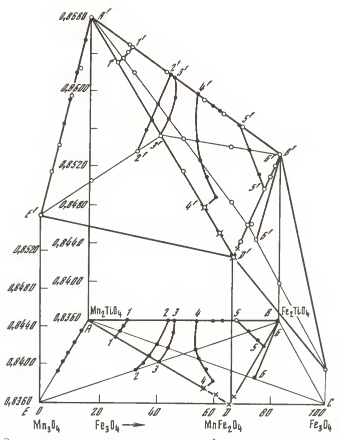


Рис. 3.45. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов в системах

Mn_3O_4 — Mn_2TiO_4 — $MnFe_2O_4$, Mn_2TiO_4 — $MnFe_2O_4$ — Fe_2TiO_4, $MnFe_2O_4$ — Fe_2TiO_4 — — Fe_3O_4

соответственно. В уравнениях (3.112)—(3.114) величины 0,8555, 0,8679, 0,8515, 0,8535 и 0,8395 отвечают параметрам кристаллической решетки чистых компонентов — гаусманита, ортотитаната марганца, феррита марганца, ортотитаната железа и магнетита соответственно. Для гаусманита использована величина среднего параметра $a = (a^2c)^{1/3}$.

Можно заключить, таким образом, что в системе Mn—Ti—Fe—O имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов в квазитройных шпинельных твердых растворах: Mn_3O_4—Mn_2TiO_4—$MnFe_2O_4$ (*ADE*), $MnFe_2O_4$—Fe_2TiO_4—Mn_2TiO_4 (*ADB*), $MnFe_2O_4$—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4 (*DBC*).

Сравнение параметров кристаллической решетки квазибинарных твердых растворов, полученных обжигом исходных оксидов (см. рис. 3.45, кружки) с параметрами решетки твердых растворов, образующихся в процессе диссоциации, показало их полное согласие и подтвердило тем самым концентрационные зависимости $a(c)$, найденные для квазибинарных систем. Следовательно, парциальные давления кислорода в газовой фазе, использованные при обжиге (гл. 2, табл. 1—6), обеспечивали получение образцов,

близких по составу к низкокислородной границе шпинельного слоя в соответствующей системе.

Таким образом, и в системе Mn—Ti—Fe—O изменения параметра кристаллической решетки обусловлены в основном изменением состава (концентрации ионов металлов) и распределения ионов по узлам кристаллической решетки шпинельной структуры.

3.7.2. Равновесия в системах Me—Ti—Fe—O (Me ≡ Ni, Co)

Фазовые равновесия в этих системах сведены в табл. 13. Отчетливо выявляются две характерные, как упоминалось, особенности равновесий. Первая — одновременное развитие двух, последовательных в случае фаз постоянного состава равновесий $Me_3O_4(Me = Co + Ti + Fe) \rightarrow MeO(Me = Co + Fe)$, $MeO(Me = Co + Fe) \rightarrow Me(Me + Co + Fe)$ в системе Co—Ti—Fe—O и $Me_3O_4(Me = Ni + Ti + Fe) \rightarrow NiO$ и $NiO \rightarrow Ni$ в системе Ni—Ti—Fe—O.

Вторая особенность — непосредственная диссоциация шпинельной фазы до металлической, минуя вюститную фазу (см. табл. 13).

Действительно, в этих случаях диссоциация феррита кобальта или никеля из шпинельного твердого раствора происходит не при давлениях P_{O_2}, показанных на рис. 3.1, а существенно меньших. Шпинельная фаза по мере отнятия кислорода обогащается ортотитанатом железа и магнетитом — сравнительно трудно диссоциирующими окислами (см. рис. 3.1, 3.2) и достигает составов, равновесные давления кислорода для которых близки к характерным для равновесия $MeO \rightarrow Me$ (Me = Co, Ni). Тем самым создаются термодинамические предпосылки для одновременного развития (наложения) двух равновесий.

В то же время образовавшийся металлический твердый раствор (феррокобальт или ферроникель, обогащенные кобальтом или никелем) способствует сдвигу равновесия

$$\frac{1}{2}Fe_3O_4 \rightarrow \frac{3}{2}(Fe)_p + O_2 \qquad (3.115)$$

вправо и увеличению равновесного давления кислорода

Действительно, для чистой реакции (3.115) константа равновесия $K = \overline{P}_{O_2}$ и при 1000° С составляет —9,90 [219]. Для той же реакции, но при растворении железа с образованием металлического сплава константа равновесия будет иметь вид

$$K = P_{O_2} a_{Fe}^{3/2}, \qquad (3.116)$$

следовательно, равновесное давление $P_{O_2} = \overline{P}_{O_2}/a_{Fe}^{3/2}$, что при концентрации $c_{Fe} = 0{,}1$, например, приводит к $\lg P_{O_2} = \lg \overline{P}_{O_2} + 1{,}5 = -8{,}40$. При этих давлениях (или вблизи от них) и реализуются наблюденные равновесия $Me_3O_4 \rightarrow Me$. Вюститные же твердые растворы (Co, Fe)O или NiO становятся неустойчивыми, и заметного накопления их в продуктах диссоциации не наблюдается.

Таким образом, последовательность превращений существенно определяется соотношением равновесных давлений кислорода при диссоциации оксидов $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Fe_3O_4, Fe_2TiO_4, CoO, NiO, входящих составными частями в более сложные твердые растворы.

Таблица 13

Равновесные фазы при диссоциации феррошпинелей в системах Co—Ti—Fe—O и Ni—Ti—Fe—O

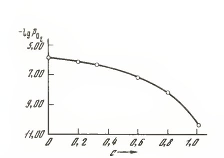
Система	Фаза				
	шпинельная	ромбоэдрическая	вюститная	металлическая	TiO_2
$CoTiO_3$	—	—	—	Co	+
Co_2TiO_4	—	$CoTiO_3$	—	Co	—
$(Fe_2TiO_4)_c(Co_2TiO_4)_{1-c}$	$Fe^{2+}_xCo^{2+}_{2-x}TiO_4$	$Fe_yCo_{1-y}TiO_3$	—	Fe_zCo_{1-z}	—
$(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Co_uFe_{1-u}O$	—	—
	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_2-x_2}O_4$	—	$Co_uFe_{1-u}O$	Fe_zCo_{1-z}	—
	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	—	Fe_zCo_{1-z}	—
$(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Co_uFe_{1-u}O$	—	—
	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Co_uFe_{1-u}O$	Fe_zCo_{1-z}	—
	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	—	Fe_zCo_{1-z}	—
	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Co_uFe_{1-u}O$	—	—
$(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	$Co_uFe_{1-u}O$	Fe_zCo_{1-z}	—
	$Fe_{x_1}Co_{x_2}Ti_{3-x_1x_2}O_4$	—	—	Fe_zCo_{1-z}	—
$(Ni_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$	$Fe_{x_1}Ni_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	NiO	—	—
	$Fe_{x_1}Ni_{x_2}Ti_{3-x_1-x_2}O_4$	—	—	Fe_zNi_{1-z}	—
$(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$	$Fe_xNi_{2-x}TiO_4$	—	—	Fe_zNi_{1-z}	—

Следует обратить внимание и на диссоциацию никелевого феррита из раствора (см. табл. 13, последняя строка). При 1000° С для чистого феррита никеля характерна величина $\lg P_{O_2} = -5{,}85$ [207], а равновесными фазами являются закись никеля и твердый раствор никелевого феррита с магнетитом. Для другого компонента, Fe_2TiO_4, равновесное давление при 1000° С характеризуется величиной $\lg P_{O_2} = -10{,}60$ (в контакте с ильменитом, $FeTiO_3$). Для промежуточных твердых растворов экспериментально найдено монотонное уменьшение $\lg P_{O_2}$ от $-5{,}85$ до $-10{,}60$ (рис. 3.46). Равновесию же $NiO \rightarrow Ni + \frac{1}{2}O_2$ отвечает величина $\lg P_{O_2}$, равная $-5{,}90$. Следовательно, возможна смена фазовых составляющих равновесия.

Действительно, рентгенографический анализ твердых фаз показал, что в составах, близких с $NiFe_2O_4$, в качестве равновесной присутствует NiO (наряду со шпинельным твердым раствором переменного состава), а в остальных — металлический никель. Иными словами, никелевый феррит из раствора восстанавливается сразу до металла, что и наблюдалось на опыте. В дальнейшем (при больших степенях отнятого кислорода) и магнетит из раствора восстанавливается до железа, растворяющегося в никеле, что обсуждалось выше.

Сравнение параметров решетки шпинельных твердых растворов на разных стадиях диссоциации с параметрами решеток тех же растворов, полученных непосредственным обжигом исходных оксидов, показало, что для некоторых систем эти значения отличались друг от друга. Следовательно, парциальные давления кислорода, использованные при обжиге (рис. 3.47), хотя и обеспечивали получение однофазных феррошпинелей, однако их отклонения от стехиометрического состава имели неодинаковый, сложный характер.

На рис. 3.48 сведены концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки для всех квазибинарных растворов системы Co—Ti—Fe—O. Добавлены точки, относящиеся к образцам — продуктам диссоциа-



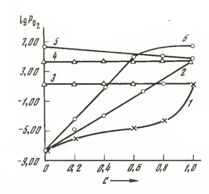


Рис. 3.46. Зависимость равновесного давления кислорода (1000° C) от концентрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$

Рис. 3.47. Концентрационная зависимость парциального давления кислорода в атмосфере обжига, отвечающей однофазным шпинельным растворам в системе Co—Ti—Fe—O

1 — $(Co_2TiO_4)_c(Fe_2TiO)_{1-c}$, *2* — $(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *4* — $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$, *5* — $(Co_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$, *6* — $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$

ций. За исключением систем, расположенных на диагональных разрезах $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ и $(Fe_2TiO_4)_2(Co_3O_4)_{1-c}$, остальные подчиняются аддитивному закону (*2*, *4*, *5*). Ход параметра кристаллической решетки от состава для каждой серии твердых растворов можно представить двумя прямыми. Так, 2″ соответствует твердым растворам $(Co_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$ с избытком кислорода; *4′* — растворам $(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$ с недостатком кислорода; *5′* — растворам $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$ с избытком кислорода (точка при $c=0,5$ отвечает раствору, специально синтезированному из оксидов по режиму, как и в табл. 5, но в атмосфере кислорода). Отсюда видно, что растворы между ортотитанатами кобальта и железа (*2*), а также ортотитаната кобальта с Co_3O_4 (*6*) синтезированы нами (см. гл. 2) на низкокислородной границе их области гомогенности, а растворы ортотитаната железа с ферритом кобальта, содержащие более 60 мол. % $CoFe_2O_4$ (*4*),— на высококислородной. В системе $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$ часть составов находится на низкокислородной границе ($0 \leqslant c \leqslant 0,8$, см. 5), а часть на высококислородной. Значения параметров кристаллической решетки твердых растворов — продуктов диссоциации — действительно подтверждают принадлежность к низкокислородной границе квазибинарных растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Co_2TiO_4)_{1-c}$, $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$ ($c<0,8$), $(Fe_2TiO_4)_c \times \times (CoFe_2O_4)_{1-c}$ ($c<0,4$).

Поведение параметров кристаллической решетки в системах Fe_2TiO_4—Co_3O_4 (*1*) и Co_2TiO_4—Fe_3O_4 (*3*) подробно анализируются в гл. 4 в связи с распределением ионов металлов по узлам кристаллической решетки. Результаты изучения фазовых равновесий показывают, что растворы этих систем относятся к низкокислородной границе.

Таким образом, даже при синтезе твердых растворов оксидов в одной и той же атмосфере для всего интервала концентраций (например, система $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$, рис. 3.47) образцы характеризуются различным отклонением от стехиометрического состава. В разной степени при обжиге

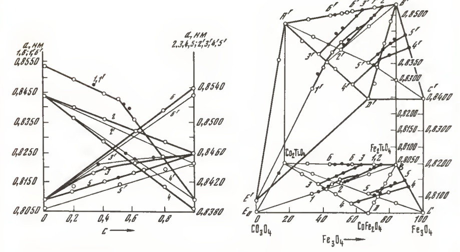


Рис. 3.48. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов

1, 1' — $(Co_3O_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$, *2, 2'* — $(Co_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$, *3, 3'* — $(Co_2TiO_4)_c \times (Fe_3O_4)_{1-c}$, *4, 4'* — $(CoFe_2O_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$, *5, 5'* — $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$, *6, 6'* — $(Co_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$

Рис. 3.49. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов в системах

Co_3O_4—Co_2TiO_4—$CoFe_2O_4$, Co_2TiO_4—Fe_2TiO_4—$CoFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4

образцов в атмосферах с меняющимся по мере изменения состава парциальным давлением кислорода в газовой фазе (что часто необходимо для синтеза однофазных шпинелей, гл. 2) возможно получение феррошпинелей с разным отклонением от стехиометрии, и анализ концентрационных зависимостей свойств осложняется. Для корректного обсуждения свойств необходимо иметь образцы, однотипные по отклонению от стехиометрического состава.

Анализ путей диссоциации в системах Co—Ti—Fe—O и Ni—Ti—Fe—O (см. рис. 3.25, 3.32) показал, что состав шпинельной фазы меняется в направлении к твердым растворам Co_2TiO_4—Fe_2TiO_4 или Fe_2TiO_4—Fe_3O_4, а затем к чистому ортотитанату железа — оксиду с наименьшим равновесным давлением кислорода.

Пространственная диаграмма для систем Co—Ti—Fe—O приведена на рис. 3.49. Линии *1—1 ... 6—6* обозначают пути диссоциации различных квазибинарных твердых растворов, подробно обсужденные выше (см. рис. 3.25). Значения параметров кристаллической решетки на разных стадиях диссоциации располагаются в трех плоскостях $A'D'E'$, $A'D'B'$, $D'B'C'$, отвечающих системам, расположенным в частных концентрационных треугольниках ADE, ADB, DBC соответственно. Параметры кристаллической решетки твердых растворов в концентрационном треугольнике ADE в пределах ошибок измерений подчиняются аддитивному закону:

$$a(\text{нм}) = 0{,}8088c_1 + 0{,}8457c_2 + 0{,}8394(1 - c_1 - c_2), \qquad (3.117)$$

где c_1 и c_2 — концентрации Co_3O_4 и Co_2TiO_4 соответственно.

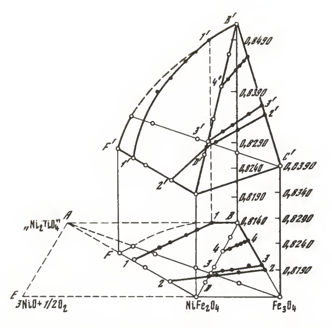


Рис. 3.50. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов в системах «Ni_2TiO»—Fe_2TiO_4—$NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4

Для твердых растворов, расположенных в концентрационном треугольнике ADB, аналогичная зависимость выражается уравнением

$$a(\text{нм}) = 0{,}8457c_3 + 0{,}8535c_4 + 0{,}8394(1 - c_3 - c_4), \tag{3.118}$$

где c_3 и c_4 — концентрации ортотитанатов кобальта и железа. Наконец, для твердых растворов в частном концентрационном треугольнике DBC изменение параметра кристаллической решетки с составом происходит аддитивно и выражается уравнением

$$a(\text{нм}) = 0{,}8394c_5 + 0{,}8535c_6 + 0{,}8395(1 - c_5 - c_6), \tag{3.119}$$

где c_5 и c_6 — концентрации кобальтового феррита и ортотитаната железа соответственно.

В уравнениях (3.117)—(3.119) величины 0,8088; 0,8457; 0,8394; 0,8535; 0,8395 отвечают параметрам кристаллической решетки чистых компонентов — Co_3O_4, ортотитаната кобальта, феррита кобальта, ортотитаната железа и магнетита соответственно. Для ортотитаната и феррита кобальта, обнаруживающих значительное изменение параметра кристаллической решетки в области гомогенности [112], взяты значения, относящиеся к низкокислородной границе шпинельного поля, которые, естественно, с наилучшим приближением описывают экспериментальные данные, относящиеся к такого же типа образцам.

Таким образом, исследование фазовых равновесий в системе Co—Ti—Fe—O показало, что при $P_{O_2} \leqslant 10^5$ Па в газовой фазе в области, ограниченной штриховой линией на рис. 2.1, *в*, ферриты с ортотитанатами образуют твердые растворы во всем интервале концентраций. Установлена принад-

лежность этих растворов к определенной границе шпинельного поля. Однотипные образцы, относящиеся, как правило, к низкокислородной границе их области гомогенности, использовались в дальнейшем для исследования некоторых магнитных свойств и распределения ионов по узлам кристаллической решетки (гл. 4).

Пространственная диаграмма зависимостей $a(c)$ для системы Ni—Ti—Fe—O приведена на рис. 3.50. Параметры кристаллической решетки твердых растворов, относящихся к концентрационному треугольнику BDC, располагаются в плоскости $B'D'C'$ и могут быть аппроксимированы аддитивным законом по уравнению

$$a(\text{нм}) = 0{,}8343c_1 + 0{,}8535c_2 + 0{,}8395(1 - c_1 - c_2), \quad (3.120)$$

где c_1 и c_2 — концентрации никелевого феррита и ортотитаната железа соответственно. Параметры кристаллической решетки образцов, синтезированных из оксидов, в этом интервале концентраций хорошо согласуются с вычисленными по уравнению (3.120). В концентрационном треугольнике "Ni_2TiO_4"—Fe_2TiO_4—$NiFe_2O_4$ (см. рис. 2.2) область твердых растворов ограничена. Изменение параметров кристаллической решетки с составом в этой области имеет более сложный, неаддитивный характер (см. рис. 3.50) и связано с особенностями распределения ионов никеля, титана и железа по узлам шпинельной структуры.

3.7.3. Равновесия в системе Cu—Mn—Fe—O

Фазовые равновесия в этой системе сведены в табл. 14. Для обеих систем они имеют аналогичный характер и подробно обсуждены выше. Как и в предыдущих системах, анализ фазовых равновесий позволил обосновать вывод о полной взаимной растворимости компонентов в квазитройных твердых растворах и установить концентрационные зависимости параметров их кристаллической решетки.

На рис. 3.51 представлена пространственная диаграмма для твердых растворов $CuFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$—Fe_3O_4. Для сечений *1—1в*, *2—2в*, *3—3в* (пути диссоциации исходных твердых растворов $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$) найдены сечения *1′—1′в*, *2′—2′в*, *3′—3′в* соответственно. Параметры кристаллической решетки изменяются с составом по аддитивному закону

$$a(\text{нм}) = 0{,}8511c_1 + 0{,}8389c_2 + 0{,}8414(1 - c_1 - c_2) \quad (3.121)$$

в концентрационном треугольнике $CuFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$—$Cu_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ и

$$a(\text{нм}) = 0{,}8511c_3 + 0{,}8395c_4 + 0{,}8414(1 - c_3 - c_4) \quad (3.122)$$

Таблица 14

Равновесные фазы при диссоциации феррошпинелей в системе Cu—Mn—Fe—O

Система	Фаза		
	шпинельная	ромбоэдрическая	металлическая
$(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$	$Cu_{x_1}Mn_{x_2}Fe_{3-x_1-x_2}O_4$	$CuFeO_2$	—
$CuFeO_2$	$(Fe_3O_4)_p$	—	Cu
$(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$	$Cu_{x_1}Mn_{x_2}Fe_{1-x_1-x_2}O_4$	$CuFeO_2$	—
$CuFeO_2$	$(Fe_3O_4)_p$	—	Cu

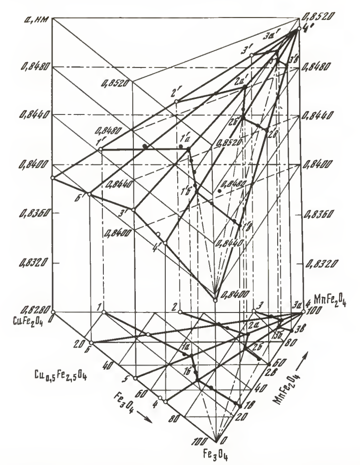


Рис. 3.51. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов в системах $MnFe_2O_4$—Fe_3O_4—$Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$,$Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$—$MnFe_2O_4$—$CuFe_2O_4$

в концентрационном треугольнике $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$—$MnFe_2O_4$—Fe_3O_4. Здесь c_1 и c_2 — концентрации марганцевого и медного феррита в первом, а c_3 и c_4 — марганцевого феррита и магнетита во втором концентрационном треугольнике.

Обжигом оксидов CuO, MnO, Fe_2O_3 были получены дополнительные зависимости $a(c)$ в сечениях *4—4*, *4—5*, *4—6*. Они также согласуются с уравнениями (3.121) и (3.122)

Зависимости $a(c)$ в системе $CuFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$—Mn_3O_4 суммированы на рис. 3.52. Составы шпинельных твердых растворов на разных стадиях диссоциации лежат на сечениях *1—1a*, *2—2a*, *3—3a*. Дополнительно синтезированы образцы в сечениях *4—4*, *4—5*, *4—6*. Параметры кристаллической решетки, измеренные для всех сечений, показаны на рис. 3.52 соответственно линиями *1′—1a′*, *2′—2a′*, *3′—3a′*, *4′—4′*, *4′—5′*, *4′—6′*. Линия *АБ* разделяет концентрационный треугольник на две части, в одной из которых

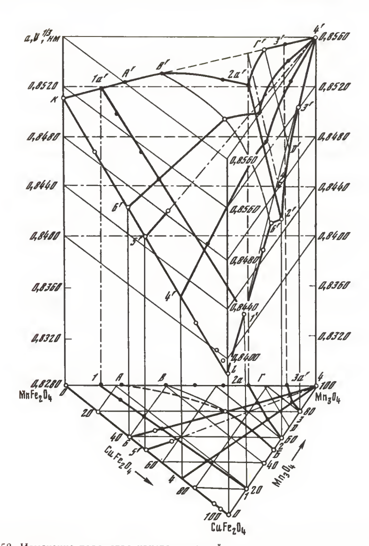


Рис. 3.52. Изменение параметра кристаллической решетки от концентрации твердых растворов в системе $MnFe_2O_4$—Mn_3O_4—$CuFe_2O_4$

($MnFe_2O_4$—*А*—*Б*—$CuFe_2O_4$) оксиды имеют кубическую структуру, а в другой (А—Б—Mn_3O_4) — тетрагональную. В последнем случае на рис. 3.52 нанесена величина среднего параметра $V^{1/3}=(a^2c)^{1/3}$. В квазибинарной системе $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$ этот переход имеет место при $c=0{,}5$. Значения $V^{1/3}$ претерпевают отрицательные отклонения от соответствующих линейных зависимостей. Эти отклонения сохраняются на всем сечении *2—2a*. Область составов с отрицательными отклонениями $V^{1/3}(c)$ ограничена линиями *ВБДГ*. Для остальных частей треугольника параметры кристаллической решетки меняются с составом по уравнениям

$$a(\text{нм})=0{,}8511c_1+0{,}8389c_2+0{,}8534(1-c_1-c_2) \qquad (3.123)$$

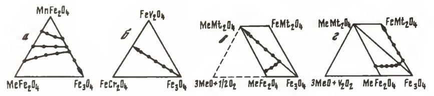


Рис. 3.53. Изменение состава шпинельного твердого раствора
а — Me—Mn—Fe—O—(Me≡Mg, Zn), *б* — Fe—V—Cr—O, *в* — Me—Mt—O (Me≡Mg, Mn, Mt=Al, Cr, V, Al+Cr), *г* — Me—Mt—Fe—O (Me≡Ni, Co, Cu, Mt≡Al, Cr, V)

в плоскости *kl 2* пространственной диаграммы и

$$a(\text{нм}) = 0{,}8511c_3 + 0{,}8360c_4 + 0{,}8560(1 - c_3 - c_4) \qquad (3.124)$$

в плоскости *k 4′2″*, где c_1, c_3 и c_2, c_4 — концентрации ферритов марганца и меди соответственно.

Таким образом, как результаты непосредственного синтеза образцов, так и данные об их диссоциации свидетельствуют о том, что обе серии твердых растворов в системе Cu—Mn—Fe—O относятся к низкокислородной границе шпинельного поля.

Ограничиваясь обсужденными системами, отметим, что наряду с твердыми растворами ортотитанатов с ферритами систематическому исследованию рядом авторов были подвергнуты твердые растворы алюминатов, хромитов с ферритами магния, марганца, никеля, кобальта, меди. Некоторые результаты, относящиеся к характеру изменения состава шпинельного твердого раствора по мере отнятия кислорода, суммированы схематично на рис. 3.53 [225—230]. Изменение состава шпинельной фазы в $MeFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$—Fe_3O_4 (Me = Mg, Zn) по мере отнятия кислорода происходит вначале в направлении бинарной системы $MnFe_2O_4$—Fe_3O_4, а при выходе фигуративной точки на бинарный разрез идет путем обогащения твердого раствора магнетитом. Наоборот, в $FeCr_2O_4$—FeV_2O_4—Fe_3O_4 (см. рис. 3.53, *б*) исходный состав по мере отнятия кислорода обедняется магнетитом.

При всем разнообразии сосуществующих фаз (шпинельные, ромбоэдрические, вюститные, металлические) при значительных различиях в величине P_{O_2}, характерных для компонентов, входящих в твердый раствор, его диссоциация происходит таким образом, что фигуративная точка перемещается в сторону соединения, обладающего наименьшим равновесным давлением кислорода в рассматриваемой системе. В самом деле, в системах Me—Ti—Fe—O (Me = Mg, Mn), например, состав шпинельного твердого раствора меняется сначала до бинарного Me_2TiO_4—Fe_2TiO_4, конечными же продуктами являются ортотитанаты магния или марганца, имеющие меньшие P_{O_2}, чем Fe_2TiO_4. А в системах Me—Ti—Fe—O (Me = Co, Ni) ортотитанат железа является компонентом с наименьшим P_{O_2}. К нему и перемещаются по мере диссоциации фигуративные точки, отвечающие шпинельному твердому раствору. Рис. 3.53 подтверждает эту закономерность.

В системе Me—Mn—Fe—O состав шпинели обогащается магнетитом как компонентом с наименьшим P_{O_2}, а в $FeVO_4$—$FeCr_2O_4$—Fe_3O_4 идет обеднение магнетитом, так как здесь меньшие P_{O_2} характерны для твердых растворов FeV_2O_4—$FeCr_2O_4$. Отмеченная закономерность прослеживается и на твердых растворах алюминатов, хромитов, ванадитов с ферритами

(см. рис. 3.53, *в*, *г*). Конечными продуктами диссоциации их с участием ферритов магния и марганца являются соединения $MgCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $MnAl_2O_4$, MgV_2O_4, MnV_2O_4, равновесные давления при диссоциации которых существенно ниже таковых для $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, FeV_2O_4.

Следовательно, обсужденная закономерность характерна для процессов диссоциации широкого класса сложных твердых растворов оксидов металлов.

Суммируя сказанное, отметим, что с помощью предлагаемого метода восстановления в равновесных условиях ограниченного количества исходных образцов можно получать информацию о твердых растворах оксидов в широком интервале концентраций, определять принадлежность этих растворов к высоко- или низкокислородной границе фазового поля и, следовательно, более корректно анализировать зависимости свойство—состав.

Глава 4
ТРИАНГУЛЯЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ТРЕУГОЛЬНИКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

4.1. ТОПОГРАФИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДАХ СИСТЕМ Me_1—Me_2—Fe—O

Взаимодействие ионов, входящих в шпинельный оксид, в первом приближении определяется их зарядом и размерами и имеет электростатический характер. Основными составляющими энергии кристалла в этом случае являются энергия кулоновского взаимодействия отдельных ионов $U_k = -Me^2/R$ (где M — константа Маделунга, e — заряд электрона, R — расстояние между ионами), борновская энергия электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов $U = b/R^n$, (где n — параметр, характеризующий силы отталкивания, и равный для шпинелей четырем) и энергия упорядочения. Борновская энергия отталкивания составляет по разным оценкам около 10% от кулоновской, а энергия упорядочения 1—2% [231].

Так как точность вычисления суммарной электростатической энергии шпинельной решетки невелика и сравнима с разницей между величинами электростатической энергии для решеток с нормальным и обращенным распределением ионов, то количественный расчет катионного распределения в шпинельной структуре только на основе учета электростатических взаимодействий пока невозможен. Дело усугубляется тем, что неизвестен характер зависимости каждой из составляющих электростатической энергии от параметров шпинельной структуры a, u, λ. Кроме того, экспериментальные факты показывают, что химическая связь не является чисто ионной, а существенное значение имеет ковалентная составляющая.

Энергетические уровни $3d$, $4s$, $4p$ ионов, образующих шпинельную структуру, имеют близкие энергии и, как правило, частично свободны.

Поэтому внешние электроны кислорода ($2p^6$) обобществляются и устанавливается катионно-анионная ковалентная связь, носителями которой выступают так называемые гибридные орбиты катионов типа sp^3, d^2sp^3, dsp^2 [101]. Так, ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} занимают преимущественно тетраэдрические узлы, где их электроны образуют с шестью электронами кислорода четыре ковалентные связи, ориентированные в направлении четырех углов тетраэдра.

Особенности электронной конфигурации ионов определяют их распределение в шпинельной структуре. Ряд ионов, как показывают опытные данные, располагается в узлах с определенной симметрией. Например, ионы Ni^{2+}, Cr^{3+} размещаются преимущественно в октаэдрических узлах.

Эти факты объяснены теорией кристаллического поля [232]. В этой теории вводится понятие энергии стабилизации, которая определяется как изменение энергии свободного иона при его помещении в кристаллическое поле с той или иной симметрией анионного окружения. Разность энергии стабилизации катиона в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении называется энергией предпочтения иона к октаэдрическому узлу.

Авторы [83] вычислили энергии предпочтения для ионов с различным числом d-электронов. Оказалось, что наибольшие энергии предпочтения к октаэдрическому окружению имеют ионы Cr^{3+} (37,7 ккал/моль), Mn^{3+} (22,8 ккал/моль), Ni^{2+} (20,6 ккал/моль), что и подтверждается экспериментальными данными.

Миллер для расчета энергий предпочтения использовал не только энергии стабилизации, но также и кулоновскую, и борновскую энергии отталкивания [84]. Он нашел, что только три иона имеют положительную энергию предпочтения к октаэдрическому окружению: Cr^{3+} (16,6 ккал/моль), Ni^{2+} (9,0 ккал/моль), Mn^{3+} (3,1 ккал/моль). Для остальных ионов получены отрицательные величины энергий предпочтения. В действительности же октаэдрические узлы занимают значительно большее число ионов. Из этих работ следует также, что ионы с конфигурацией $d^0(Ti^{4+})$, $d^5(Mn^{2+})$, $d^{10}(Zn^{2+})$ не обнаруживают предпочтения к какому-либо окружению, в то время как экспериментальные результаты показывают, например, что ионы Ti^{4+} занимают, как правило, октаэдрические узлы, а ионы Zn^{2+} — тетраэдрические.

С целью дальнейшего уточнения расчетов Ван Флек попытался учесть ковалентные эффекты [233]. Это приближение, называемое теорией поля лигандов, приводит к следующим основным выводам: 1) ионы с конфигурацией d^3 преимущественно занимают октаэдрические узлы, а ионы с конфигурациями d^5, d^6, d^7, d^9, d^{10} — тетраэдрические, 2) ионы с конфигурациями d^0, d^1, d^2, d^4, d^8 не должны обнаруживать предпочтения к какому-либо окружению [234]. Эти выводы нельзя переоценивать, ибо, например, ионы Ni^{2+}, имеющие конфигурацию d^8, как указывалось, имеют явную тенденцию занимать октаэдрические узлы.

Можно заключить, что теоретические расчеты позволяют делать лишь качественные прогнозы о распределении катионов в решетке с неэквивалентными позициями. В ряде случаев имеет место расхождение с опытными данными.

В связи с этим существенную роль приобретают поиски эмпирических закономерностей. Так, на основе обширных экспериментальных исследований относительно простых шпинелей (с одним или двумя катионами) авторы

[126] расположили катионы, входящие в состав шпинелей, в следующий ряд: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ga^{2+}, In^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}. Слева расположены ионы, занимающие преимущественно тетраэдрические узлы, справа — октаэдрические. Чем дальше от конца ряда находится ион, тем слабее выражена его склонность к той или иной координации.

При переходе к анализу размещения (топографии) ионов по кристаллографически неэквивалентным позициям в твердых растворах шпинелей энергии предпочтения, строго говоря, становятся функциями концентраций растворов, и предсказательный характер расчетов снижается.

Эмпирические закономерности в условиях «конкуренции» ионов в реальной шпинельной структуре многокомпонентных твердых растворов также могут претерпеть изменения. В этой связи важное значение приобретает поиск новых общих закономерностей в размещении ионов в сложных оксидных шпинелях, в состав которых входят ионы нескольких сортов.

4.1.1. Системы Me—Ti—Fe—O (Me≡Mg, Mn, Co, Ni)

Система Mg—Ti—Fe—O. Шпинельные соединения и их твердые растворы в этой системе представлены на рис. 2.1. На рис. 4.1 в качестве примера приведены температурные зависимости намагниченности насыщения для твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, $(Fe_2TiO_4)_c\times\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$, $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$. В системе $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$ удельная намагниченность насыщения для всех составов практически равна нулю.

С понижением температуры суммарная намагниченность закономерно растет. Экстраполированные к 0 К по закону «три вторых» значения σ использовались для вычисления магнитных моментов n_B на формульную единицу Me_3O_4. Исключение составляют твердые растворы $(Fe_2TiO_4)_c\times\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$, где наблюдаются аномальные зависимости $\sigma(T)$ (P — тип по классификации Нееля). Здесь для вычисления магнитных моментов использовались значения σ, полученные при температуре жидкого азота.

Изменение магнитного момента насыщения n_B от концентрации твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ приведено на рис. 4.2, *1*. Считая, как и в [59], что распределение ионов по узлам шпинельной решетки составлено аддитивно из распределений, характерных для составляющих компонентов, и используя модель Нееля о ферримагнитном взаимодействии ионов, можно рассчитать зависимость $n_B(c)$. Она имеет вид [1]

$$n_B,\ \mu_Б = 1{,}5 - 1{,}5c. \qquad (4.1)$$

Эксперимент и расчет удовлетворительно согласуются в области малых и средних концентраций ортотитаната магния (рис. 4.2, *2*). При большем содержании Mg_2TiO_4 экспериментальные точки располагаются ниже расчетной кривой: в этом случае ферримагнитное взаимодействие ионов железа затруднено (малые концентрации), модель Нееля не реализуется.

---

[1] Здесь для чистого феррита магния принято распределение ионов в виде $Mg_{0,15}Fe_{0,85}[Mg_{0,85}Fe_{1,15}]O_4$. Для удобства здесь и далее расчеты магнитного момента и их обсуждение проводятся в единицах $\mu_Б$.

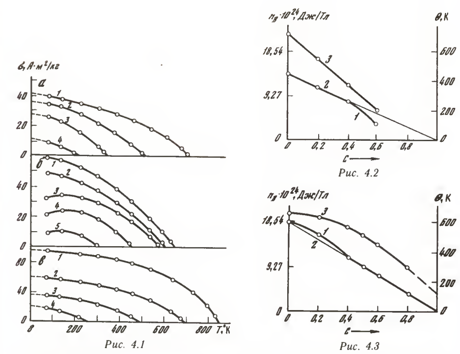


Рис. 4.1. Зависимость удельной намагниченности насыщения от температуры для твердых растворов

а — $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *б* — $(Fe_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ *в* — $(Mg_2TiO_4)_c\times(Fe_3O_4)_{1-c}$; *1* — $c=0$, *2* — 0,2, *3* — 0,4, *4* — 0,6, *5* — 0,8

Рис. 4.2. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (1, 2) и температуры Кюри θ (*3*) от концентрации твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$

1, 3 — эксперимент, *2* — расчет

Рис. 4.3. Изменение магнитного момента насыщения n_B (*1, 2*) и температуры Кюри θ (*3*) от концентрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$

1, 3 — эксперимент, *2* — расчет

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c\times(MgFe_2O_4)_{1-c}$ приведены на рис. 4.3. Они относятся к образцам, полученным, как показано в табл. 1, но после опыта закаленным от температуры обжига погружением таблеток в воду. Магнитный момент насыщения n_B и в этой системе изменяется практически по линейному закону. Принимая распределение катионов в растворе, составленном аддитивно из распределений, свойственных его компонентам [2], можно вычислить по модели Нееля зависимость $n_B(c)$. Расчет (рис. 4.3, *2*) приводит к выражению

$$n_B=2-2c, \qquad (4.2)$$

которое удовлетворительно согласуется с экспериментом (рис. 4.3, *1*).

---

[2] Здесь для феррита магния принято распределение ионов в виде $Mg_{0.20}Fe_{0.80}\times[Mg_{0.80}Fe_{1.20}]O_4$ (закаленные образцы).

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c \times \times (Fe_3O_4)_{1-c}$ приведены на рис. 4.4, *3*. В этой системе расчет зависимости $n_B(c)$ с использованием распределения катионов, свойственного ортотитанату магния и магнетиту (бинарное представление) и модели Нееля, приводит к величинам, резко отличным от экспериментальных (рис. 4.4, *4*). С этим обстоятельством коррелирует и характер изменения параметра кристаллической решетки: зависимость $a(c)$ также уклоняется от аддитивной.

Основная особенность рассматриваемых твердых растворов заключается в неоднозначности выбора составляющих компонентов. Для иллюстрации обратимся к рис. 2.1, *а*. Легко видеть, что твердые растворы $(Mg_2TiO_4)_c \times \times (Fe_3O_4)_{1-c}$ (линия AC) можно представить так же, как трехкомпонентные растворы магниевого феррита, ортотитаната железа, магнетита (концентрационный треугольник с вершинами $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4, Fe_3O_4, (ΔBCD)

$$(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c} = (MgFe_2O_4)_{2c}(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-3c} \qquad (4.3)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}33$ и как растворы двух ортотитанатов с ферритом (концентрационный треугольник с вершинами Mg_2TiO_4, Fe_2TiO_4, $MgFe_2O_4$, ΔABD)

$$(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c} = (Mg_2TiO_4)_{\frac{3c-1}{2}}(Fe_2TiO_4)_{\frac{1-c}{2}}(MgFe_2O_4)_{1-c} \qquad (4.4)$$

в интервале $0{,}33 \leqslant c \leqslant 1{,}0$.

Предположим, что распределение катионов в рассматриваемой системе составляется аддитивно из распределений, отвечающих компонентам, расположенным в правых частях уравнений (4.3) и (4.4). На этом основании вычислим по правилу аддитивности зависимость $a(c)$ с использованием значений параметров кристаллической решетки чистых компонентов. Кривая *1* проведена по экспериментальным точкам, кривая *2* — расчет. В пределах точности измерений расчетные данные согласуются с экспериментальными. Тем самым представление растворов $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ состоящими из трех компонентов получает обоснование [235, 236].

В этой схеме легко объяснить и зависимость магнитного момента насыщения $n_B(c)$ (рис. 4.4, *3*). Действительно, расчет по модели Нееля с использованием (4.3) и (4.4) приводит к выражениям

$$n_B = \begin{cases} 4-8c & \text{при } 0 \leqslant c \leqslant 0{,}33, \\ 2-2c & \text{при } 0{,}33 \leqslant c \leqslant 1{,}0, \end{cases} \qquad (4.5)$$

которые аппроксимируются ломаной *5*, качественно и количественно согласующейся с экспериментальными точками. Следует только заметить и здесь, что при большом содержании титана (и магния) в растворе взаимодействие ионов железа затруднено и модель Нееля не реализуется.

Температура Кюри во всех изученных системах при разбавлении ферритов ортотитанатами монотонно уменьшается и свидетельствует о постепенном ослаблении ферримагнитного взаимодействия катионов.

Обратимся к экспериментальным данным по непосредственному определению распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам шпинельной структуры. В этой системе использовали измеренные интегральные интенсивности рентгеновских дифракционных линий. Применяли два

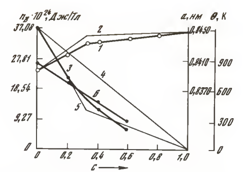


Рис. 4.4. Зависимость параметра кристаллической решетки a (*1, 2*), магнитного момента насыщения n_B (*3—5*) и температуры Кюри θ (*6*) от концентрации твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

1, 3, 6 — эксперимент, *2, 4, 5* — расчет

излучения: Co—K_α и Cr—K_α [71]. Если распределение ионов металлов, например, для системы $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ записывается с помощью двух переменных

$$Mg_xTi_yFe_{1-x-y}[Mg_{1+c+x}Ti_{c-y}Fe_{1+x+y-2c}]O_4, \quad (4.6)$$

то отношение интенсивностей рентгеновских линий является, следовательно, функцией этих переменных и кислородного параметра u. Для отыскания неизвестных вначале вычисляли отношение интенсивностей $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{\text{расч}}$ для структурных формул типа

$$Mg_xMe_{1-x}[Mg_{1+c-x}Me_{1-c+x}]O_4, \quad (4.7)$$

где $Me = Fe + Ti$, т. е. в предположении, что рассеяния от ионов титана и железа близки между собой (кобальтовое излучение). Совместным графическим решением уравнений

$$(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{\text{расч.}} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{\text{эксп}} \quad (4.8)$$

находили концентрацию ионов магния в тетраэдрических узлах x и кислородный параметр u. Используя найденные значения x, аналогичным образом решали (4.8) в случае хромового излучения и находили концентрацию ионов титана в тетраэдрических узлах y.

На рис. 4.5 в качестве примера показано графическое решение уравнений (4.8) для двух составов.

Результаты обработки экспериментальных данных сведены в табл. 15. Они показывают, что во всех исследованных системах ионы титана практически занимают только октаэдрические узлы шпинельной структуры, так как их максимальное количество, найденное в тетраэдрических узлах (0,05), близко к погрешности измерений. Подтверждается далее [59], что распределение ионов металлов в системе $(Mg_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$ можно трактовать составленным аддитивно из распределений, характерных для ортотитаната магния и магниевого феррита. Аналогичная закономерность наблюдается, как показывает сравнение второй и третьей колонок табл. 15, для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Mg_2TiO_4)_{1-c}$ и $(Fe_2TiO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$. В случае твердых растворов $(Mg_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ распределение ионов, составленное аддитивно из распределений, свойственных ортотитанату магния и магнетиту, в этой системе экспериментально не подтверждается. Расчет же по принципу аддитивности при трехкомпонентном представлении ($\Delta ABC + BCD$) практически совпадает с распределением, найденным экспериментально, и подтверждает уравнения (4.3) и (4.4).

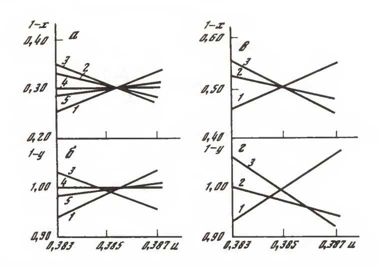


Рис. 4.5. Графическое решение уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для составов

а, б — $(Mg_2TiO_4)_{0,6}(MgFe_2O_4)_{0,4}$, *в, г* — $(Mg_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$, *а, в* — излучение Co-$K_\alpha$ *б, г* — излучение Cr—K_α; отношение интенсивностей: *1* — 111/220, *2* — 220/311, *3* — 220/400, *4* — 311/400, *5*—400/440

Следовательно, энергетические факторы, обусловливающие распределение ионов по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам шпинельной структуры и характеризующие реальную структуру простых компонентов, расположенных в вершинах ближайших концентрационных треугольников, сохраняют в этой системе свое значение и при образовании растворов.

Система Mn—Ti—Fe—O. Шпинельная область твердых растворов в этой системе представлена на рис. 2.1, *б*. Существенное отклонение от линейной зависимости параметра кристаллической решетки с составом найдено в двух системах: $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ и $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$.

Таблица 15

Распределение ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры твердых растворов оксидов в системе Mg—Fe—Ti—O

Система	Экспериментальные данные
Mg_2TiO_4	$Mg_{0,99}Ti_{0,01}[Mg_{1,01}Ti_{0,99}]O_4$
Fe_2TiO_4	$Fe_{0,95}Ti_{0,05}[Fe_{1,05}Ti_{0,95}]O_4$
$(Mg_2TiO_4)_{0,6}(MgFe_2O_4)_{0,4}$	$Mg_{0,70}Fe_{0,30}[Mg_{0,90}Fe_{0,50}Ti_{0,60}]O_4$
$(Mg_2TiO_4)_{0,6}(Fe_2TiO_4)_{0,4}$	$Mg_{0,52}Fe_{0,46}Ti_{0,02}[Mg_{0,68}Fe_{0,34}Ti_{0,98}]O_4$
$(Fe_2TiO_4)_{0,6}(MgFe_2O_4)_{0,4}$	$Mg_{0,10}Fe_{0,85}Ti_{0,05}[Mg_{0,30}Fe_{1,16}Ti_{0,55}]O_4$
$(Mg_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$	$Mg_{0,50}Fe_{0,48}Ti_{0,02}[Mg_{0,70}Fe_{0,72}Ti_{0,58}]O_4$
$(Mg_2TiO_4)_{0,33}(Fe_3O_4)_{0,67}$	$Mg_{0,13}Fe_{0,85}Ti_{0,02}[Mg_{0,53}Fe_{1,16}Ti_{0,31}]O_4$
$(Mg_2TiO_4)_{0,2}(Fe_3O_4)_{0,8}$	$Mg_{0,12}Fe_{0,86}Ti_{0,02}[Mg_{0,28}Fe_{1,54}Ti_{0,18}]O_4$

Представим, как и раньше, твердые растворы ортотитаната марганца с магнетитом составленными нз трех компонентов: феррита марганца, ортотнтаната железа, магнетита, $\triangle BDC$:

$$(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c} = (MnFe_2O_4)_{2c}(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-3c} \qquad (4.9)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}33$ и как растворы двух ортотитанатов с ферритом марганца, $\triangle ABD$:

$$(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c} = (Mn_2TiO_4)_{\frac{3c-1}{2}}(Fe_2TiO_4)_{\frac{1-c}{2}}(MnFe_2O_4)_{1-c} \qquad (4.10)$$

в интервале $0{,}33 \leqslant c \leqslant 1{,}0$.

Аналогичным образом твердые растворы $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ можно представить как трехкомпонентные растворы ортотитаната, феррита и гаусманита, $\triangle ADE$:

$$(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c} = (Mn_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_c(Mn_3O_4)_{1-2c} \qquad (4.11)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ н как растворы двух ортотнтанатов и феррнта, $\triangle ABD$:

$$(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c} = (Mn_2TiO_4)_{1-c}(Fe_2TiO_4)_{2c-1}(MnFe_2O_4)_{1-c} \qquad (4.12)$$

в интервале $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$.

На рнс. 2.7 и 2.8 приведены концентрацнонные зависимости параметра кристаллической решетки для твердых растворов обенх систем. Кривые 1 проведены по экспериментальным точкам, а крнвые 1', 2 вычислены по правнлу аддитивности по формулам (4.9)—(4.12) с использованием значений параметров решетки чистых компонентов (на рис. 2.8 эксперимент и расчет изображаются одной кривой 1). В пределах точности нзмерений расчетные данные согласуются с экспериментальными. Следовательно, представление твердых растворов состоящими нз трех компонентов и в этой снстеме получает экспериментальное обоснование.

Теперь находит объясненне тот факт, что в твердых растворах $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ кубическая решетка сохраняется в большем интервале

	Аддитивное распределение (Бинарное представление)	Трехкомпонентное представление
	—	—
	—	—
	$Mg_{0,68}Fe_{0,32}[Mg_{0,92}Fe_{0,48}Ti_{0,60}]O_4$	—
	$Mg_{0,60}Fe_{0,40}[Mg_{0,60}Fe_{0,40}Ti_{1,00}]O_4$	—
	$Mg_{0,08}Fe_{0,92}[Mg_{0,32}Fe_{1,08}Ti_{0,60}]O_4$	—
	$Mg_{0,60}Fe_{0,40}[Mg_{0,60}Fe_{0,80}Ti_{0,60}]O_4$	$Mg_{0,48}Fe_{0,52}[Mg_{0,72}Fe_{0,68}Ti_{0,60}]O_4$
	$Mg_{0,33}Fe_{0,67}[Mg_{0,33}Fe_{1,34}Ti_{0,33}]O_4$	$Mg_{0,13}Fe_{0,87}[Mg_{0,53}Fe_{1,14}Ti_{0,33}]O_4$
	$Mg_{0,20}Fe_{0,80}[Mg_{0,20}Fe_{1,60}Ti_{0,20}]O_4$	$Mg_{0,08}Fe_{0,92}[Mg_{0,32}Fe_{1,48}Ti_{0,20}]O_4$

концентраций ($0{,}4 \leqslant c \leqslant 1{,}0$), чем в твердых растворах $(Mn_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ ($0{,}8 \leqslant c \leqslant 1{,}0$). В самом деле, при $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ свойства растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$ являются аддитивной суммой свойств компонентов Mn_2TiO_4, $MnFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 (4.12). Гаусманит же как компонент, ответственный за тетрагональные искажения кристаллической решетки в твердых растворах с его участием, появляется только при $c \leqslant 0{,}5$ (4.11).

Анализ концентрационных зависимостей $a(c)$ с помощью других способов разбиения шпинельной области на концентрационные треугольники не позволяет объяснить экспериментальные данные. Так, если квазибинарные твердые растворы $(Fe_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ и $(Mn_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ представить трехкомпонентными (концентрационные треугольники: $ADC+ABC$, $ACE+ABC$, $BCE+BEC$, $ABE+BED+ACE$, один из компонентов — гаусманит (см. рис. 2.1, *б*)) и рассчитать на этой основе величины параметров кристаллической решетки, то вычисленные значения a резко отличаются от экспериментальных (см. рис. 2.6—2.8).

Итак, анализ концентрационных зависимостей $a(c)$ показал, что всю шпинельную область твердых растворов Mn_2TiO_4—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4—Mn_3O_4 (см. рис. 2.1, *б*) можно разбить на три концентрационных треугольника с вершинами $MnFe_2O_4$—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4 ($\triangle BCD$), $MnFe_2O_4$—Fe_2TiO_4—Mn_2TiO_4 ($\triangle ABD$), $MnFe_2O_4$—Mn_2TiO_4—Mn_3O_4 ($\triangle ADE$). Зависимости свойство—состав твердых растворов, расположенных внутри этих треугольников, можно интерпретировать на основе принципа аддитивности с использованием в качестве компонентов находящихся в вершинах треугольников соединений. Результаты магнитных измерений полностью подтверждают эти выводы.

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c \times (MnFe_2O_4)_{1-c}$ приведены на рис. 4.6. Принимая распределение катионов по узлам кристаллической решетки в растворе составленными аддитивно из распределений, свойственных его компонентам, получим следующую структурную формулу [1]:

$$Mn^{2+}_{0,2c+0,8}Fe^{3+}_{0,2-0,2c}[Mn^{2+}_{c}Mn^{3+}_{0,2-0,2c}Fe^{2+}_{0,2-0,2c}Fe^{3+}_{1,6-1,6c}Ti^{4+}_{c}]O_4. \quad (4.13)$$

Учет реакции электронного обмена $Mn^{2+}+Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}+Mn^{3+}$ в октаэдрической подрешетке, практически полностью сдвинутой вправо [84], приводит к выражению

$$Mn^{2+}_{0,2c+0,8}Fe^{3+}_{0,2-0,2c}[Mn^{3+}_{0,2+0,8c}Fe^{2+}_{0,2+0,8c}Fe^{3+}_{1,6-2,6c}Ti^{4+}_{c}]O_4 \quad (4.14)$$

при $0 \leqslant c \leqslant 0{,}61$ и

$$Mn^{2+}_{0,2c+0,8}Fe^{3+}_{0,2-0,2c}[Mn^{2+}_{2,6c-1,6}Mn^{3+}_{1,8-1,8c}Fe^{2+}_{1,8-1,8c}Ti^{4+}_{c}]O_4 \quad (4.15)$$

при $0{,}61 \leqslant c \leqslant 1{,}0$. Переход от (4.14) к (4.15) связан с тем, что при $c \geqslant 0{,}61$ часть марганца в октаэдрических узлах остается в виде Mn^{2+} (все железо в октаэдрической подрешетке при этом составе уже находится в двухвалентном состоянии).

---

[1] Распределеие для чистых компонетов при расчетах принято в виде $Mn^{2+}[Mn^{2+}Ti^{4+}]O_4$, $Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{3+}_{0,2}Fe^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,6}]O_4$, $Fe^{2+}[Fe^{2+}Ti^{4+}]O_4$, $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ [38, 50, 77, 80].

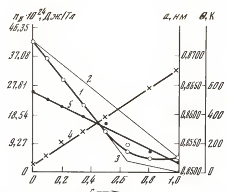


Рис. 4.6. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (1—3), параметра кристаллической решетки a (4) и температуры Кюри θ (5) от концентрации твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$

1, 4, 5 — эксперимент, *2, 3* — расчет

Вычисляя по (4.14) и (4.15) и модели Нееля зависимость магнитного момента n_B от состава, приходим к уравнениям

$$n_B=\begin{cases}4{,}6-6{,}6c \text{ при } 0\leqslant c\leqslant 0{,}61,\\ 1{,}4-1{,}4c \text{ при } 0{,}61\leqslant c\leqslant 1{,}0.\end{cases} \qquad (4.16)$$

Расчетные данные согласуются с экспериментальными. Расчет, проведенный без учета реакции электронного обмена (4.13), приводит к величинам $n_B(c)$, резко отличным от экспериментальных (см. рис. 4.6, *2*).

Таким образом, согласие вычисленных и экспериментальных зависимостей $n_B(c)$ подтверждает, что распределение катионов в растворе близко к аддитивному из распределений составляющих компонентов. Об этом же свидетельствуют линейные изменения $a(c)$ и θ (c) (см. рис. 4.6, *4, 5*).

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c\times\times(MnFe_2O_4)_{1-c}$ показаны на рис. 4.7. Считая, как и в предыдущей системе, распределение катионов в растворе составленным аддитивно из распределений, отвечающих его компонентам, вычислим зависимость $n_B(c)$. Она имеет вид

$$n_B=4{,}6-4{,}6c \qquad (4.17)$$

и на рис. 4.7 изображается *2*. Экспериментальные точки расположены несколько ниже этой зависимости (1), что свидетельствует о некотором отклонении от принятого распределения катионов по подрешеткам. Этим же обстоятельством обусловлено и отклонение от линейного хода зависимостей $a(c)$ и $\theta(c)$ (см. рис. 4.7, *4—6*) твердых растворов. Учет этого отклонения (путем согласования измеренных и вычисленных по модели Нееля магнитных моментов) показывает, что оно не превышает 5% от аддитивного.

Перейдем к системе твердых растворов $(Mn_2TiO_4)c(Fe_3O_4)_{1-c}$ (рис. 4.8). Изменение $n_B(c)$ здесь имеет сложный характер (*1*) и не может быть получено на основе аддитивного сложения свойств ортотитаната марганца с магнетитом (*7*).

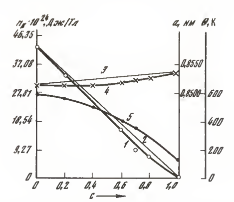


Рис. 4.7. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1, 2*), параметра кристаллической решетки a (*3, 4*) и температуры Кюри θ (*5*) от концентрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$

1, 4, 5 — эксперимент, *2, 3* — расчет

Для объяснения экспериментальных данных представим, как и раньше, твердые растворы $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ в качестве трехкомпонентных (4.9) и (4.10). Тогда легко объяснить зависимость $n_B(c)$. Расчет по принципу аддитивности с учетом модели Нееля приводит к выражениям

$$n_B=\begin{cases}4-2{,}8c \text{ при } 0\leqslant c\leqslant 0{,}33,\\ 5{,}6-7{,}6c \text{ при } 0{,}33\leqslant c\leqslant 0{,}68,\\ 1{,}4-1{,}4\ c \text{ при } 0{,}68\leqslant c\leqslant 1{,}0,\end{cases} \quad (4.18)$$

которые на рис. 4.8 изображаются *2*. Эта ломаная вполне удовлетворительно описывает экспериментально найденную зависимость $n_B(c)$ (*1*). Как и раньше, в октаэдрических узлах шпинельной решетки учитывалась реакция $Mn^{2+}+Fe^{3+}\rightarrow Mn^{3+}+Fe^{2+}$. При $c\geqslant 0{,}68$ часть марганца остается в виде Mn^{2+} из-за отсутствия при этих концентрациях необходимого количества ионов Fe^{3+} в октаэдрических узлах. С этим и связан переход от второго к третьему уравнению в системе (4.18).

Использование уравнений (4.9) и (4.10) оказывается достаточным и для объяснения зависимостей $a(c)$ и θ (c) (см. рис. 4.8).

Наконец, рассмотрим твердые растворы $(Fe_2TiO_4)c(Mn_3O_4)_{1-c}$ (рис. 4.9). Представим их в качестве трехкомпонентных с помощью треугольников $ABD+ADE$ (4.11) и (4.12). Рассчитанные по (4.12) значения магнитного момента насыщения

$$n_B=2{,}6-2{,}6c \quad (4.19)$$

согласуются с экспериментальными данными в интервале $0{,}5\leqslant c\leqslant 1{,}0$. При составах же $0\leqslant c\leqslant 0{,}5$ в качестве компонента присутствует гаусманит (4.11), имеющий «треугольную» конфигурацию спиновых моментов, и модель Нееля не реализуется (пунктирные линии проведены к точкам, характеризующим чистый Mn_3O_4) [90].

Температура Кюри θ, как и зависимость $a(c)$ и $n_B(c)$ в этой системе, меняется от концентрации по экстремальному закону и согласуется с расчетами в трехкомпонентном представлении.

Таким образом, и в отношении магнитных свойств твердые растворы

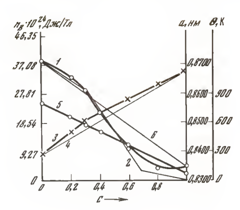
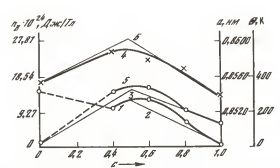


Рис. 4.8. Зависимость магиитиого момеита иасыщеиия n_B (*1, 2, 6*), параметра кристаллической решетки *a* (*3, 4*) и температуры Кюри θ (5) от коицеитрации твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

1, 3, 5 — эксперимент, *2, 4, 6* — расчет

Рис. 4.9. Зависимость магиитиого момеита иасыщеиия n_B (*1, 2*), параметра кристаллической решетки *a* (*4, 6*) и температуры Кюри θ (*3, 5*) от коицеитрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Mn_3O_4)_{1-c}$

1, 4, 5 — эксперимент, *2, 3, 6* — расчет



ферритов с ортотитанатами можно трактовать на основе компонентов, расположенных в вершинах соответствующих ближайших концентрационных треугольников. Это подтверждают и результаты непосредственных дифракционных измерений [99].

Особенностью системы Mn—Ti—Fe—O является то, что атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей для ионов марганца и железа близки между собой. Поэтому из рентгеновских измерений находили распределение ионов титана и кислородный параметр *u*. Использование Cr—K_α излучения позволило получить наибольшую разницу в атомных факторах рассеяния для марганца и железа, с одной стороны, и титана — с другой. В дальнейшем задача решалась нейтронографически. В этом случае когерентные амплитуды рассеяния нейтронов на Mn и Ti практически совпадают ($-0{,}36\times10^{-12}$ и $-0{,}34\times10^{-12}$ см. соответственно) и можно найти распределение катионов железа по подрешеткам и кислородный параметр. Тем самым задача решалась полностью. На (рис. 4.10 и 4.11) приведены примеры графического решения уравнений $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч}=(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для ряда составов.

Рассмотрим результаты для твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_{0,5}\times$ $\times(MnFe_2O_4)_{0,5}$, $(Fe_2TiO_4)_{0,33}(MnFe_2O_4)_{0,67}$, $(Mn_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$. Фигуративные точки, отвечающие этим составам, располагаются в концентрационном треугольнике (см. рис. 2.1, *б*) на пересечении разреза, соответствующего квазибинарной системе Mn_2TiO_4—Fe_3O_4, с разрезами систем Fe_2TiO_4—Mn_3O_4 и Fe_2TiO_4—$MnFe_2O_4$, а также разреза системы

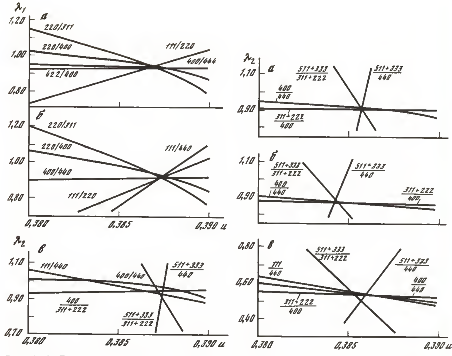


Рис. 4.10. Графическое решение уравнения вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для составов

а — Fe_2TiO_4, *б* — $(Mn_2TiO_4)_{0,6}(Fe_2TiO_4)_{0,4}$ (излучение — $Cr-K_\alpha$), *в* — $(Mn_2TiO_4)_{0,6}\times$ $\times(Fe_2TiO_4)_{0,4}$; доля ионов в тетраэдрических узлах: λ_1 — Mn+Fe, λ_2 — Mn+Ti

Рис. 4.11. Графическое решение уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч} = (I_{h_1k_1l_1}/$ $/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для составов

а — $(Mn_2TiO_4)_{0,50}(MnFe_2O_4)_{0,50}$, *б* — $(Mn_2TiO_4)_{0,60}(Fe_3O_4)_{0,40}$, *в* — $(Mn_2TiO_4)_{0,33}\times$ $\times(Fe_3O_4)_{0,67}$; λ_2 — доля ионов Mn+Ti в тетраэдрических узлах

Mn_2TiO_4—$MnFe_2O_4$ с разрезом системы Fe_2TiO_4—Mn_3O_4. Выбор этих составов, следовательно, позволяет получить информацию о топографии катионов в решетке для четырех исследованных систем. Экспериментальные данные представлены в табл. 16.

Для твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_{0,5}(MnFe_2O_4)_{0,5}$ и $(Fe_2TiO_4)_{0,33}\times$ $\times(MnFe_2O_4)_{0,67}$ экспериментально найденное распределение катионов в решетке хорошо согласуется с расчетным, составленным аддитивно из распределений, отвечающих его компонентам (см. табл. 16, стб. 2 и 3) — ортотитанату марганца (Mn_2TiO_4) и ферриту марганца ($MnFe_2O_4$ для первого состава и ортотитанату железа (Fe_2TiO_4) и ферриту марганца ($MnFe_2O_4$) для второго. Если же взять в качестве компонентов Fe_2TiO_4 и Mn_3O_4 для первого состава и Fe_3O_4 и Mn_2TiO_4 для второго, то расчет дает выражения

$$Mn_{0,50}Fe_{0,50}[Fe_{0,50}Mn_{1,00}Ti_{1,50}]O_4, \quad (4.20)$$

$$Mn_{0,33}Fe_{0,67}[Mn_{0,33}Fe_{1,34}Ti_{0,33}]O_4, \quad (4,21)$$

которые значительно отличаются от экспериментальных данных (см. табл. 16, стб. 2).

Таблица 16

Распределение ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры твердых растворов $(Mn_2TiO_4)_{0.50}$ $(MnFe_2O)_{0.50}$; $(Fe_2TiO_4)_{0.33}$ $(MnFe_2O_4)_{0.67}$; $(Mn_2TiO_4)_{0.60}$ $(Fe_3O_4)_{0.40}$

Система	Эксперимент
$(Mn_2TiO_4)_{0.50}(MnFe_2O_4)_{0.50}$	$Mn_{0.90}Fe_{0.10}[Mn_{0.60}Fe_{0.90}Ti_{0.50}]O_4$, $u=0{,}3857$
$(Fe_2TiO_4)_{0.33}(MnFe_2O_4)_{0.67}$	$Mn_{0.56}Fe_{0.44}[Mn_{0.11}Fe_{1.56}Ti_{0.33}]O_4$, $u=0{,}3850$
$(Mn_2TiO_4)_{0.60}$ $(Fe_3O_4)_{0.40}$	$Mn_{0.85}Fe_{0.15}[Mn_{0.35}Fe_{1.05}Ti_{0.60}]O_4$, $u=0{,}3844$

Расчет
$Mn_{0.90}Fe_{0.10}[Mn_{0.60}Fe_{0.90}Ti_{0.50}]O_4$
$Mn_{0.54}Fe_{0.46}[Mn_{0.13}Fe_{1.54}Ti_{0.33}]O_4$
$Mn_{0.72}Fe_{0.28}[Mn_{0.48}Fe_{0.92}Ti_{0.60}]O_4$

Для твердого раствора $(Mn_2TiO_4)_{0.6}(Fe_3O_4)_{0.4}$ экспериментальные результаты представлены в третьей строке табл. 16. Распределение ионов, вычисленное аддитивно с учетом компонентов Mn_2TiO_4, Fe_2TiO_4, $MnFe_2O_4$ и в соответствии с (4.10), близко к экспериментально наблюденному. В то же время использование систем Mn_2TiO_4—Fe_3O_4 и Fe_2TiO—Mn_3O_4, в сечениях которых лежит фигуративная точка рассматриваемого состава, приводит соответственно к распределениям

$$Mn_{0.60}Fe_{0.40}[Mn_{0.60}Fe_{0.80}Ti_{0.60}]O_4, \qquad (4.22)$$

$$Mn_{0.40}Fe_{0.60}[Mn_{0.80}Fe_{0.60}Ti_{0.60}]O_4, \qquad (4.23)$$

резко отличным от найденного экспериментально.

Таким образом, непосредственное определение распределения катионов по узлам шпинельной решетки, равно как и концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки $a(c)$ и магнитного момента насыщения $n_B(c)$, приводит к выводу, что вся область шпинельных твердых растворов системы Mn—Ti—Fe—O разбивается на три концентрационных треугольника с вершинами Fe_2TiO_4—Fe_3O_4—$MnFe_2O_4$, Fe_2TiO_4—$MnFe_2O_4$——Mn_2TiO_4, $MnFe_2O_4$—Mn_2TiO_4—Mn_3O_4, внутри которых распределение ионов по кристаллографически неэквивалентным позициям в решетке (и свойства) аддитивно складываются из распределений (и свойств) компонентов, расположенных в вершинах этих треугольников.

Система Co—Ti—Fe—O. Шпинельная область в этой системе при $P_{O_2} \leqslant 10^5$ Па представлена на рис. 2.1, *в*. При парциальных давлениях кислорода в газовой фазе, не превышающих 10^5 Па, и температурах синтеза 1000—1200 С установлена взаимная растворимость шпинельных оксидов в области составов, которой отвечает незаштрихованная часть четырехугольника.

Существенное отклонение от линейной зависимости параметра кристаллической решетки с составом найдено в двух системах: $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ и $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$ (см. рис. 2.10). Представим, как и раньше, твердые растворы $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ составленными из трех компонентов: феррита кобальта, ортотитаната железа, магнетита, $\triangle$ BDC

$$(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}=(CoFe_2O_4)_{2c}(Fe_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-3c} \qquad (4.24)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}33$ и как растворы двух ортотитанатов с ферритом кобальта, $\triangle ABD$:

$$(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c} = (Co_2TiO_4)_{\frac{3c-1}{2}}(Fe_2TiO_4)_{\frac{1-c}{2}}(CoFe_2O_4)_{1-c} \quad (4.25)$$

в интервале $0{,}33 \leqslant c \leqslant 1{,}0$. Аналогичным образом для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$ имеют место равенства

$$(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c} = (Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_c(Co_3O_4)_{1-2c} \quad (4.26)$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$, $\triangle ADE$ и

$$(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c} = (Co_2TiO_4)_{1-c}(Fe_2TiO_4)_{2c-1}(CoFe_2O_4)_{1-c} \quad (4.27)$$

в интервале $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$, $\triangle ABD$.

В пределах точности измерений расчетные данные с использованием уравнений (4.24)—(4.27) и правила аддитивности согласуются с экспериментальными (см. рис. 2.10, *б, в; 2, 1*), концентрационные зависимости $a(c)$, вычисленные с помощью других способов разбиения шпинельной области на концентрационные треугольники, не позволяют объяснить экспериментальные данные (см. рис. 2.10, *б,в*).

Так как согласие вычисленных и экспериментальных зависимостей $a(c)$ достигнуто лишь при использовании значений параметров решетки чистых компонентов, относящихся к низкокислородной границе шпинельного поля, можно заключить, что и твердые растворы Co_2TiO_4—Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4—Co_3O_4 относятся к низкокислородной границе. Этот вывод был подтвержден ранее результатами исследования процесса диссоциации (см. гл. 3).

Перейдем к анализу результатов магнитных измерений. Экспериментальные данные для твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$ представлены на рис. 4.12. Поскольку эта система исследована ранее [37], мы не считали необходимым проводить измерения зависимостей $\sigma - T$ во всем температурном интервале (от $T_{Кюри}$ до близких к 0 К), а ограничились измерениями вблизи $T_{Кюри}$ и температуры кипения азота для получения надежной экстраполяции величины σ к осям координат.

Для образцов, синтезированных на воздухе (как и в [37]), наблюдается отклонение от аддитивности в зависимости $a(c)$. Однако в этом случае, как нами установлено, образцы имели различную степень дефектности решетки, чем и обусловлена нелинейность $a(c)$. Если же на графике нанести только данные, относящиеся к однотипным образцам, расположенным на низкокислородной границе шпинельного поля, то зависимость $a(c)$ становится линейной (см. рис. 3.48). Линейный же характер имеют и зависимости $n_B(c)$ и $\theta(c)$ (эти величины близки к найденным в работе [37]). Принимая распределение катионов в решетке, составленным аддитивно из распределений, свойственных его компонентам, получим следующую структурную формулу[1]:

$$Co^{2+}_{0,25+0,75c}Fe^{3+}_{0,75-0,75c}[Co^{2+}_{0,75+0,25c}Fe^{3+}_{1,25-1,25c}Ti_c]O_4. \quad (4.28)$$

---

1 Распределение ионов для чистых компонентов при расчетах принято в виде $Co^{2+}[Co^{2+}Ti^{4+}]O_4$, $Co^{2+}_{0,25}Fe^{3+}_{0,75}[Co^{2+}_{0,75}Fe^{3+}_{1,25}]O_4$, $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

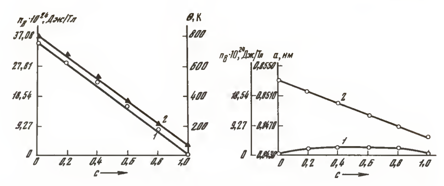


Рис. 4.12. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1*) и температуры Кюри θ (*2*) от концентрации твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$

Рис. 4.13. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1*) и параметра кристаллической решетки a (*2*) от концентрации твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$

Полагая, как обосновывалось, $n_B^{Co^{2+}(A)} = n_B^{Co^{2+}(B)} = 3\mu_Б$ (см. гл. 2), вычислим по модели Нееля зависимость $n_B(c)$. Она имеет вид

$$n_B = 4 - 4c. \qquad (4.29)$$

Расчетные данные согласуются с экспериментальными (см. рис. 4.12). Для чистого феррита кобальта экспериментальное значение магнитного момента равно $3{,}91\mu_Б$. Таким образом, подтверждается, что распределение катионов в растворе близко к аддитивному из распределений составляющих его компонентов.

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c \times \times (Fe_2TiO_4)_{1-c}$ приведены на рис. 4.13. Магнитные моменты насыщения невелики ($n_B^{max} \sim 0{,}4\mu_Б$) и свидетельствуют о некотором отклонении от аддитивного распределения.

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c \times \times (CoFe_2O_4)_{1-c}$ показаны на рис. 4.14. Считая распределение катионов в растворе составленным аддитивно из распределений, отвечающих его компонентам, получим структурную формулу

$$Fe_c^{2+}Co_{0,25-0,25c}^{2+}Fe_{0,75-0,75c}^{3+}Fe_c^{2+}Co_{0,75-0,75c}^{2+}Fe_{1,25-1,25c}^{3+}Ti_cO_4, \qquad (4.30)$$

для которой магнитный момент по модели Нееля имеет вид

$$n_B = 4 - 4c \qquad (4.31)$$

и на рис. 4.14 изображается *1*. Экспериментальные точки отвечают расчетной прямой. Таким образом, согласие вычисленной и экспериментальной зависимостей $n_B(c)$ подтверждает, что распределение катионов в растворе близко к аддитивному из распределений составляющих его компонентов. Об этом же свидетельствуют линейное изменение параметра кристаллической решетки и температуры Кюри от концентрации раствора (*2*, *3*).

Экспериментальные данные для твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c \times \times (Fe_3O_4)_{1-c}$ представлены на рис. 4.15. Уклонение от аддитивности в зависимости $a(c)$ объяснено выше с помощью трехкомпонентного представления (4.24) и (4.25). Зависимость магнитного момента насыщения в этом

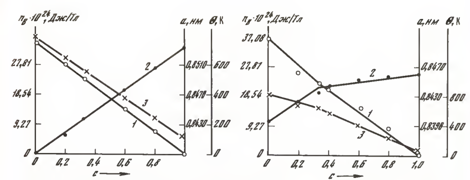


Рис. 4.14. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1*), параметра кристаллической решетки a (*2*) и температуры Кюри θ (*3*) от концентрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$

Рис. 4.15. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1*), параметра кристаллической решетки a (*2*) и температуры Кюри θ (*3*) от концентрации твердых растворов $(Co_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

представлении, вычисленная по модели Нееля, имеет вид

$$n_B = 4 - 4c \tag{4.32}$$

во всем интервале концентраций и близка к экспериментально найденной (рис. 4.15, *1*). Аналогичное замечание относится и к температуре Кюри.

Экспериментальные результаты для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c \times \times (Co_3O_4)_{1-c}$ приведены на рис. 4.16. Концентрационные зависимости $n_B(c)$ и $\theta(c)$ симбатно с рассмотренной ранее зависимостью $a(c)$ испытывают излом при концентрации $c = 0{,}5$, как и следовало ожидать в соответствии с уравнениями (4.26) и (4.27). Вычисленные значения магнитного момента насыщения в интервале концентраций $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1$ подчиняются уравнению

$$n_B = 4 - 4c. \tag{4.33}$$

При составах же $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ в качестве компонента присутствует закись-окись кобальта Co_3O_4 с более сложным, не подчиняющимся модели Нееля взаимодействием ионов (линии проведены к точкам, характеризующим чистый Co_3O_4 по [110]).

Таким образом, анализ магнитных свойств в системе Co—Ti—Fe—O показал, что твердые растворы ферритов с ортотитанатами необходимо трактовать на основе компонентов, расположенных в вершинах соответствующих ближайших концентрационных треугольников.

Результаты непосредственных дифракционных измерений подтверждают этот вывод. Специфика системы Co—Ti—Fe—O определяется тем, что атомные факторы рассеяния ионов кобальта, железа и титана для рентгеновских лучей близки между собой, в то же время ядерные амплитуды рассеяния нейтронов различаются довольно значительно (для Co — $0{,}25 \times \times 10^{-12}$ см, для Fe — $0{,}96 \times 10^{-12}$ см, для Ti — $0{,}34 \times 10^{-12}$ см). Поэтому использована следующая схема измерений и расчетов [120].

1. Из интенсивностей рентгеновских дифракционных линий (Co—K_α -излучение) находили величину x и кислородный параметр u в формуле

$$Co_xMe_{1-x}[Co_{c-x}Me_{2-c+x}]O_4 \ \ (Me = Fe + Ti) \tag{4.34}$$

для шпинели $Co_cMe_{3-c}O_4$ обычным графическим интегрированием уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ (рис. 4.17).

2. Из нейтронографических измерений при температурах, превышающих точки Кюри, находили величину λ в формуле

$$Co_xFe_{1-x-\lambda}Ti_\lambda[Co_{c-x}(Fe,\ Ti)_{2-c+x}]O_4 \qquad (4.35)$$

с учетом ранее найденного параметра x. Применение кобальтового излучения обеспечивало выделение атомного фактора кобальта при максимально возможном сближении атомных факторов железа и титана.

Результаты измерений для составов $(Co_2TiO_4)_{0.5}(CoFe_2O_4)_{0.5}$, $(Fe_2TiO_4)_{0.33}(CoFe_2O_4)_{0.67}$, $(Co_2TiO_4)_{0.6}(Fe_3O_4)_{0.4}$ представлены на рис. 4.17

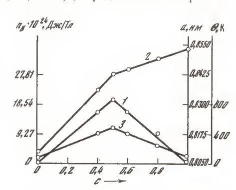


Рис. 4.16. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1*), параметра кристаллической решетки a (*2*) и температуры Кюри θ (*3*) от концентрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(Co_3O_4)_{1-c}$

и в табл. 17. Для первых двух составов экспериментально найденное катионное распределение хорошо согласуется с расчетным, составленным аддитивно из распределений, отвечающих его компонентам (см. табл. 17, стб. 2 и 3), если компонентами взяты ортотитанат кобальта и феррит кобальта для состава $(Co_2TiO_4)_{0.5}(CoFe_2O_4)_{0.5}$ и ортотитанат железа и феррит кобальта для состава $(Fe_2TiO_4)_{0.33}(CoFe_2O_4)_{0.67}$. Если же в качестве компонентов взять Fe_2TiO_4 и Co_3O_4 для первого состава и Co_2TiO_4 и Fe_3O_4 для второго состава (см. рис. 2.1, *в*), то расчет приводит к распределениям

$$Co_{0.50}Fe_{0.50}[Fe_{0.50}Co_{1.00}Ti_{0.50}]O_4, \qquad (4.36)$$

$$Co_{0.33}Fe_{0.67}[Co_{0.33}Fe_{1.34}Ti_{0.33}]O_4, \qquad (4.37)$$

которые более существенно отличаются от экспериментальных данных (см. табл. 17, 1 и 3 строки). Таким образом, непосредственное определение катионного распределения подтверждает, что для систем $(Co_2TiO_4)_c \times (CoFe_2O_4)_{1-c}$ и $(Fe_2TiO_4)_c(CoFe_2O_4)_{1-c}$ распределение катионов представляет собой аддитивную сумму из распределений составляющих их компонентов.

Для твердого раствора $(Co_2TiO_4)_{0.6}(Fe_3O_4)_{0.4}$ результаты помещены в строке 2 табл. 17. Распределение катионов, вычисленное по (4.25), близко к экспериментально найденному. Использование системы Fe_2TiO_4—Co_3O_4, в сечении которой лежит фигуративная точка рассматриваемого состава, приводит к распределению

$$Co_{0.40}Fe_{0.60}[Co_{0.80}Fe_{0.60}Ti_{0.60}]O_4, \qquad (4.38)$$

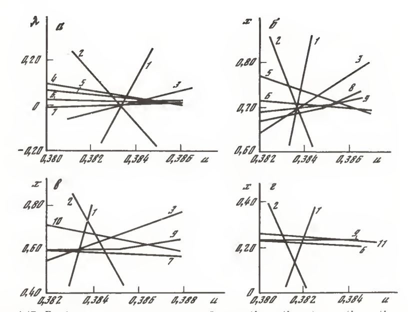


Рис. 4.17. Графическое решение уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для составов

а, б — $(Co_2TiO_4)_{0,5}(CoFe_2O_4)_{0,5}$, *в* — $(Co_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$, *г* — $(CoFe_2O_4)_{0,67}(Fe_3O_4)_{0,33}$; *1* — (511+333)/440, *2* — (511+333)/(311+222), *3* — 331/400, *4* — 111/440, *5* — 111/220, *6* — 422/400, *7* — 400/440, *8* — (311+222)/220, *9* — 220/400, *10* — 111/220, *11* — (311+ +222)/400; для ионов в тетраэдрических узлах: λ_1 — Ti, *x* — Co

более отличному от экспериментально найденного, чем вычисленное в трехкомпонентном представлении по (4.25) (см. табл. 17).

Проведенный анализ кристаллохимических особенностей твердых растворов в системе Co—Ti—Fe—O, строго говоря, должен быть «подправлен» на факт существования окислительно-восстановительного равновесия $Co^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Co^{3+} + Fe^{2+}$. Но так как, по оценке Шмальцрида [113], в твердых растворах феррита кобальта с магнетитом содержание Co^{3+} ионов невелико ($\leqslant 0,05$), мы это обстоятельство не учитывали.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных: концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки $a(c)$, магнитного момента насыщения $n_B(c)$ и измерения дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов — позволяют заключить, что шпинельная область системы Co—Ti—Fe—O включает три концентрационных треугольника: Co_3O_4—Co_2TiO_4—$CoFe_2O_4$, Co_2TiO_4—Fe_2TiO_4—$CoFe_2O_4$, Fe_2TiO_4—Fe_3O_4—$CoFe_2O_4$, внутри которых распределение ионов по подрешеткам шпинельной структуры (и свойства) аддитивно складывается из распределений (и свойств) компонентов, расположенных в вершинах этих треугольников.

Система Ni—Ti—Fe—O. Шпинельные твердые растворы в этой системе занимают ограниченную область (см. рис. 2.2, *а*). Рассмотрим результаты для ранее не исследовавшихся систем $(Ni_2TiO_4)_c(Fe_2TiO_4)_{1-c}$, $(Ni_2TiO_4)_c \times (Fe_3O_4)_{1-c}$ и приведем нейтронографические измерения для изучавшейся Гортером [36] системы $(Ni_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$.

Таблица 17

Распределение иоиов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпииельной структуры твердых растворов оксидов и системе Co—Fe—Ti—O

Система	Экспериментальные данные	Окончательная кристаллографнческая формула
$(Co_2TiO_4)_{0,5}$ $(CoFe_2O_4)_{0,5}$	$Co_{0,69}Fe_{0,31}[Co_{0,81}Fe_{0,69}Ti_{0,50}]O_4$, $u=0,3836$	$Co^{2+}_{0,63}Fe^{3+}_{0,37}[Co^{2+}_{0,87}Fe^{3+}_{0,63}Ti^{4+}_{0,50}]O_4$
$(Co_2TiO_4)_{0,6}$ $(Fe_3O_4)_{0,4}$	$Co_{0,62}Fe_{0,38}[Co_{0,58}Fe_{0,82}Ti_{0,60}]O_4$, $u=0,3837$	$Co^{2+}_{0,50}Fe^{3+}_{0,30}Fe^{2+}_{0,20}[Co^{2+}_{0,70}Fe^{3+}_{0,48}Fe^{2+}_{0,22}Ti^{4+}_{0,60}]O_4$
$(Co_2TiO_4)_{0,33}$ $(Fe_3O_4)_{0,67}$	$Co_{0,23}Fe_{0,77}[Co_{0,44}Fe_{1,23}Ti_{0,33}]O_4$, $u=0,38116$	$Co^{2+}_{0,17}Fe^{3+}_{0,50}Fe^{2+}_{0,33}[Co^{2+}_{0,50}Fe^{3+}_{0,81}Fe^{2+}_{0,36}Ti^{4+}_{0,33}]O_4$

Экспериментальиые результаты для твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c\times\times(NiFe_2O_4)_{1-c}$ представлены на рис. 4.18, а для системы $(Ni_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ иа рис. 4.19. Примем во виимание, что распределение иоиов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам в ортотитанате железа и феррите никеля обращенное: $Fe^{2+}[Fe^{2+}Ti^{4+}]O_4$, $Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Полагая, что и в твердых растворах $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$ сохраняется распределение, свойствениое составляющим компоиентам, запишем его в виде

$$Fe^{2+}_c Fe^{3+}_{1-c}[Fe^{2+}_c Ni^{2+}_{1-c} Fe^{3+}_{1-c} Ti^{4+}_c]O_4. \quad (4.39)$$

В этом случае зависимость $n_B(c)$ по модели Нееля выразится формулой

$$n_B=2,3-2,3c. \quad (4.40)$$

Экспериментальиые даииые (см. рис. 4.18, *1*) близки к расчетным, отображаемым уравнением (4.40) (см. рис. 4.19, *2*).

Твердые растворы $(Ni_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$ однофазны при $0\leqslant c\leqslant 0,7$. Для интервала концентраций $0\leqslant c\leqslant 0,33$, когда фигуративиая точка, отвечающая составу раствора, находится в концентрациониом треугольнике *ВСД* (см. рис. 2.2, *а*), есть основаиия в соответствии с развиваемыми представлеииями иаписать

$$(Ni_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}=(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{2c}(Fe_3O_4)_{1-3c}, \quad (4.41)$$

а распределеиие катиоиов следует иаходить по формуле

$$Fe^{3+}_{1-c}Fe^{2+}_c[Fe^{2+}_{1-2c}Fe^{3+}_{1-c}Ni^{2+}_{2c}Ti^{4+}_c]O_4. \quad (4.42)$$

Тогда магнитиый момент насыщеиия запишется в виде

$$n_B=4-7,4c,\ 0\leqslant c\leqslant 0,33. \quad (4.43)$$

Действительио, расчетная зависимость $n_B(c)$ близка к экспериментальиой и объясияет резкое умеиьшение $n_B(c)$ с ростом концентрации ортотитаната иикеля (см. рис. 4.19, *1*). Подтверждается, таким образом, что и в тройиой системе $NiFe_2O_4—Fe_2TiO_4—Fe_3O_4$ реализуется распределеиие, свойственное ее компонеитам. Параметр кристаллической решетки, вычислениый

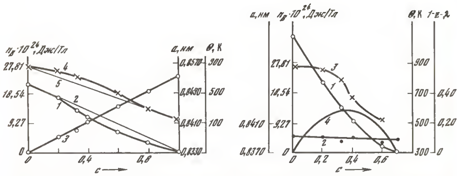


Рис. 4.18. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (1, 2), параметра кристаллической решетки a (3) и температуры Кюри θ (4, 5) от концентрации твердых растворов $(Fe_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$

1, 4 — эксперимент, 2, 5 — расчет

Рис. 4.19. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (1), параметра кристаллической решетки a (2), температуры Кюри θ (3) и доли двухвалентного железа в тетраэдрических узлах $1-z-\lambda$ (4) от концентрации твердых растворов $(Ni_2TiO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$

с учетом (4.41), имеет вид

$$a = 0{,}8395 + 0{,}0016c,\ \ 0 \leqslant c \leqslant 0{,}33. \tag{4.44}$$

Характерна очень слабая зависимость от концентрации ($\Delta a \sim 0{,}0005$ нм при $c=0{,}33$), что, по сути дела, и имеет место.

При больших концентрациях никеля и титана ($c > 0{,}33$) представление о катионном распределении (4.42) вступает в противоречие с экспериментальными данными. Так, из (4.43) следует, что уже при $c=0{,}54$ магнитный момент должен стать равным 0, в то время как данные опыта даже при $c=0{,}6$ отличаются от 0 и составляют $0{,}2\mu_Б$.

Естественно предположить, что при $c > 0{,}33$ титан мигрирует в тетраэдрические узлы, вытесняя ионы двух- и трехвалентного железа. Тогда распределение ионов надо записать в виде

$$Fe^{3+}_z Fe^{2+}_{1-z-\lambda} Ti^{4+}_\lambda\ [Fe^{3+}_{2-2c-z} Fe^{2+}_{z+\lambda-c} Ni^{2+}_{2c} Ti^{4+}_{c-\lambda}]\ O_4, \tag{4.45}$$

а магнитный момент насыщения

$$n_B = 6 - 9{,}4c - 2z + 8. \tag{4.46}$$

При $z=1-c$ и $\lambda=0$ уравнение (4.46) переходит в (4.43). Для нахождения λ использовали нейтронографические измерения, так как амплитуды рассеяния нейтронов на атомах железа и никеля, с одной стороны ($-0{,}96\times10^{-12}$ см и $1{,}03\cdot10^{-12}$ см), и титана — с другой ($-0{,}34\cdot10^{-12}$ см) существенно отличаются друг от друга и обеспечивают достаточную точность в определении положений титана в решетке. Для распределения

$$Me_{1-\lambda}Ti_\lambda\ [Me_{1,4+\lambda}Ti_{0,6-\lambda}]\ O_4\ \ (Me = Fe^{2+} + Fe^{3+} + Ni) \tag{4.47}$$

образца $(Ni_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$ величина λ была найдена равной $0{,}15\pm0{,}02$, а кислородный параметр $u=0{,}382\pm0{,}002$.

Принимая во внимание большую энергию предпочтения никеля к октаэд-

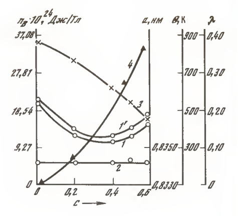


Рис. 4.20. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*1, 1'*), параметра кристаллической решетки a (*2*), температуры Кюри θ(*3*) и доли ионов титана в тетраэдрических узлах θ (*4*) от концентрации твердых растворов $(Ni_2TiO_4)_c(NiFe_2O_4)_{1-c}$

1 — медленное охлаждение, *1'* — закалка в воду

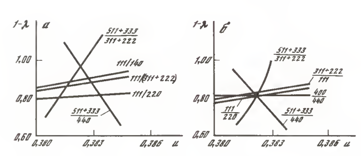


Рис. 4.21. Графическое решение уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для составов

а — $(Ni_2TiO_4)_{0,6}(Fe_3O_4)_{0,4}$; *б* — $(Ni_2TiO_4)_{0,4}(NiFe_2O_4)_{0,6}$; $1-\lambda$ — доля ионов (Ni+Fe) в тетраэдрических узлах

рическим узлам, а также учитывая величину магнитного момента насыщения для этого состава, находим окончательное распределение

$$Fe^{3+}_{0,68}Fe^{2+}_{0,17}Ti^{4+}_{0,15}\,[Ni^{2+}_{1,20}Fe^{3+}_{0,12}Fe^{2+}_{0,23}Ti^{4+}_{0,45}]\,O_4. \qquad (4.48)$$

Нейтронографический анализ образца $(Ni_2TiO_4)_{0,33}\,(Fe_3O_4)_{0,67}$ показал, что для распределения в виде

$$Me_xTi_{1-x}\,[Me_{2,67-x}Ti_{x-0,67}]\,O_4, \qquad (4.49)$$

где Me = Ni + Fe, величина $x = 1,00 \pm 0,05$, а кислородный параметр найден равным $0,380 \pm 0,001$. Следовательно, заметный переход титана в тетраэдрические узлы начинается лишь при $c > 0,33$, когда фигуративная точка пересекает разрез $NiFe_2O_4$—Fe_2TiO_4 (см. рис. 2.2. *а*). Дифракционные и магнитные измерения позволили найти, таким образом, распределение всех четырех катионов по узлам шпинельной решетки. На рис. 4.19, *4* представлено изменение количества ионов Fe^{2+} в тетраэдрической подрешетке на формульную единицу раствора $(Ni_2TiO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$.

В системе $(Ni_2TiO_4)_c\,(NiFe_2O_4)_{1-c}$ образцы однофазны при $0 \leqslant c \leqslant 0,6$. На рис. 4.20 приведены экспериментальные данные для этой системы. Они находятся в согласии с данными автора работы [36], правда, предел растворимости, по его оценке, составляет $c = 0,5$. Экстремальная зависимость $n_B(c)$ связана с переходом ионов титана при достаточно высокой его концентрации в тетраэдрические узлы [36].

Таблица 18

Распределение ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры твердых растворов в системе Ni—Fe—Ti—O

Система	Экспериментальные данные (нейтронографические измерения)	Окончательная кристаллографическая формула
$(Ni_2TiO_4)_{0,33}$ $(Fe_3O_4)_{0,67}$	$Me^{*}_{1,00}[Me_{1,67}Ti_{0,33}]O_4$, $u=0,380$	$Fe^{3+}_{0,74}Fe^{2+}_{0,26}[Fe^{3+}_{0,59}Fe^{2+}_{0,41}Ni^{2+}_{0,67}Ti^{4+}_{0,33}]O_4$
$(Ni_2TiO_4)_{0,40}$ $(NiFe_2O_4)_{0,60}$	$Me_{0,81}Ti_{0,19}[Me_{1,79}Ti_{0,21}]O_4$, $u=0,382$	$Fe^{3+}_{0,81}Ti^{4+}_{0,19}[Ni^{2+}_{1,40}Fe^{3+}_{0,39}Ti^{4+}_{0,21}]O_4$
$(Ni_2TiO_4)_{0,60}$ $(Fe_3O_4)_{0,40}$	$Me_{0,85}Ti_{0,15}[Me_{1,55}Ti_{0,45}]O_4$, $u=0,382$	$Fe^{3+}_{0,68}Fe^{2+}_{0,17}Ti^{4+}_{0,15}[Ni^{2+}_{1,20}Fe^{3+}_{0,12}Fe^{2+}_{0,23}Ti^{4+}_{0,45}]O_4$

*Me = Ni + Fe.

Записывая распределение ионов по подрешеткам в виде

$$Fe^{3+}_{1-\lambda}Ti^{4+}_{\lambda}\ [Fe^{3+}_{1-2c+\lambda}Ti^{4+}_{c-\lambda}Ni^{2+}_{1+c}]\ O_4 \qquad (4.50)$$

и используя модель Нееля, получим для $n_B(c)$

$$n_B = 2,3 - 7,7c + 10\lambda. \qquad (4.51)$$

При $c=0,4$ (минимальное значение n_B) величина λ по магнитным измерениям составляет 0,19. Результаты нейтронографических измерений этого состава показали, что при размещении катионов в виде

$$Me_{1-\lambda}Ti_{\lambda}\ [Me_{1,6}+\lambda Ti_{0,4-\lambda}]\ O_4\ \ (Me = Ni + Fe) \qquad (4.52)$$

величина $\lambda = 0,19 \pm 0,01$, а кислородный параметр $u = 0,382 \pm 0,001$. Это совпадение результатов нейтронографических измерений с магнитными показывает правомерность использования модели Нееля для описания свойств твердых растворов ортотитаната никеля с никелевым ферритом. Помещая ионы никеля в октаэдрические узлы, получаем окончательное распределение в виде

$$Fe^{3+}_{0,81}Ti^{4+}_{0,19}\ [Ni^{2+}_{1,40}Fe^{3+}_{0,39}Ti^{4+}_{0,21}]\ O_4. \qquad (4.53)$$

Количество ионов титана в тетраэдрической подрешетке на формульную единицу, вычисленное по (4.51), представлено на рис. 4.20, *4*.

Результаты нейтронографических измерений в системе Ni—Ti—Fe—O суммированы в табл. 18, а экспериментальные отношения интенсивностей дифракционных линий приведены на рис. 4.21.

4.1.2. Система Cu—Mn—Fe—O

Анализ этой системы начнем с твердых растворов $(MnFe_2O_4)_c\,(CuFe_2O_4)_{1-c}$. Экспериментальные данные представлены на рис. 4.22. Для закаленных от температуры синтеза образцов параметр кристаллической решетки a (*2*) и магнитный момент насыщения n_B (*4*) с увеличением в растворе $MnFe_2O_4$ увеличиваются, а температура Кюри θ уменьшается (*1*) по линейному закону. Для медленно охлажденных на воздухе образцов (~ 3 ч) в области составов $0 \leqslant c \leqslant 0{,}2$ устойчивой становится фаза с тетрагональной структурой с постепенно увеличивающимся отношением осей c/a от 1,00 ($c=0{,}2$) до 1,054 (для $c=0$) (см. рис. 4.22, *3*), а величина n_B в этом же интервале концентраций значительно (на $1\mu_Б$) меньше, чем для закаленных образцов (см. рис. 4.22, *7*). В области составов $0{,}2 \leqslant c \leqslant 1$ образцы при медленном охлаждении на воздухе не сохраняют однофазного состояния — появляется фаза Me_2O_3.

Для получения более широкой информации образцы подвергали дополнительному низкотемпературному отжигу при 500° С в течение 5 и 12 ч в атмосфере CO_2, исключавшей протекание окислительно-восстановительных реакций. Тетрагональная фаза наблюдается в несколько меньшем интервале концентраций, магнитный момент образцов, богатых ферритом меди, уменьшается, а богатых ферритом марганца — растет по сравнению с таковым для закаленных образцов (см. рис. 4.22, *5*, *6*). Зависимость $n_B(c)$ нелинейна.

Для образцов, прошедших дополнительный отжиг при 500° С, но на воздухе, магнитный момент насыщения (см. рис. 4.22, *6*) практически совпадает с найденным для медленно охлажденных образцов (*7*). После отжига вес образцов изменился, что свидетельствовало об изменении содержания кислорода в твердой фазе.

По величине измеренных магнитных моментов насыщения чистых компонентов распределение ионов по узлам кристаллической решетки при закалке должно иметь вид

$$Cu^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{0,8}\,[Cu^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{1,2}]\,O_4 \qquad (4.54)$$

для медного феррита и

$$Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}\,[Mn^{3+}_{0,2}Fe^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,6}]\,O_4 \qquad (4.55)$$

для марганцевого. Линейное изменение n_B с составом можно объяснить, если считать, что в твердых растворах распределение катионов по узлам решетки сохраняется таким, какое свойственно их компонентам. В этом случае суммарный магнитный момент раствора по модели Нееля запишется в виде

$$n_B = 2{,}6 + 2c, \qquad (4.56)$$

что совпадает с измеренными значениями (см. рис. 4.22, *4*). Аддитивность в распределении ионов подтверждается и линейным характером зависимостей $a(c)$ и $\theta(c)$ (см. рис. 4.22, *1*, *2*).

Тетрагональные искажения кристаллической решетки, наблюденные для медленно охлажденных образцов, связаны с увеличением по сравнению с (4.54) концентрации ионов Cu^{2+} в октаэдрических узлах. Электронные орбиты этих ионов, как и ионов Mn^{3+}, помещенных в октаэдрическое окружение из кислородных ионов с понижением симметрии кристаллического

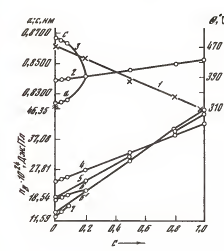


Рис. 4.22. Зависимость температуры Кюри θ (*1*), параметров кристаллической решетки *a*, *c* (*2*, *3*) и магнитного момента насыщения n_B (*4*, *5*, *6*, *6'*, *7*) от концентрации твердых растворов $(MnFe_2O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$

2, *4* — закалка в воду от температуры синтеза, *3*, *7* — охлаждение на воздухе с печью, *5*, *6* — отжиг в CO_2 при 500° С, 5 и 12 ч. *6'* — отжиг на воздухе при 500° С, 12 ч

поля, становятся более устойчивыми [100]. По этой причине феррит меди и твердые растворы на его основе представлены стабильной тетрагональной решеткой (см. рис. 4.22, *3*).

Переход ионов Cu^{2+} в октаэдрические узлы сопровождается уменьшением магнитного момента n_B твердых растворов (см. рис. 4.22, *7*). Так, у чистого $CuFe_2O_4$ после медленного охлаждения 95% ионов меди расположены в октаэдрах, а магнитный момент $n_B = 1{,}38\mu_Б$. Снижение n_B может быть частично обусловлено и некоторым увеличением содержания кислорода, возможным в процессе охлаждения на воздухе. Специальный опыт — отжиг при 500° С на воздухе, при котором найдено увеличение веса образцов, подтверждает такую возможность (см. рис. 4.22, *6'*).

В образцах, прошедших дополнительный отжиг при 500° С в CO_2, изменение содержания кислорода не наблюдается. Изменение n_B здесь связано только с перераспределением ионов по узлам решетки (см. рис. 4.22, *5*, *6*). Равновесное распределение катионов при 500° С, как видно на рисунке, достигается лишь после 12-часового прокаливания образцов. Наряду с увеличением концентрации ионов меди в октаэдрических узлах, приводящих к уменьшению n_B, происходит процесс, вследствие которого n_B увеличивается. Последний становится превалирующим начиная с $c = 0{,}7$. Для чистого $MnFe_2O_4$ n_B увеличивается до $5\mu_Б$. Это значение магнитного момента можно объяснить лишь тем, что при низких температурах равновесие $Mn^{3+}(B) + Fe^{2+}(B) \rightarrow Mn^{2+}(B) + Fe^{3+}(B)$ сдвигается вправо [83]. С учетом этого становится понятным некоторое превышение n_B твердых растворов ($c > 0{,}7$), прошедших отжиг при 500° С (см. рис. 4.22, *5*, *6*) над n_B твердых растворов после закалки (см. рис. 4.22, *4*).

Результаты измерений в другой системе твердых растворов $(Mn_3O_4)_c \times (CuFe_2O_4)_{1-c}$ показаны на рис. 4.23. Границы тетрагональной области со стороны феррита меди нанесены по данным [82]. Для образцов, закаленных от температур обжига, в интервале составов $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ параметр кристаллической решетки линейно растет (см. рис. 4.23, *4*), магнитный момент насыщения близок к величине $2{,}6\mu_Б$, а температура Кюри θ почти линейно уменьшается (*1*). В интервале же составов $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ устойчивой становится тетрагональная решетка с постепенно увеличивающимся отношением осей от $c/a = 1{,}0$ ($c = 0{,}5$) до 1,16 ($c = 1$) (*4*). Магнитный момент n_B вначале резко падает ($0{,}5 \leqslant c \leqslant 0{,}6$), а затем медленно растет (*2*). Температура Кюри уменьшается.

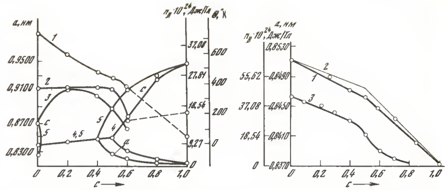


Рис. 4.23. Зависимость магнитного момента насыщения n_B (*2, 3*), температуры Кюри θ (*1*) и параметров кристаллической решетки (*4, 5*) от концентрации твердых растворов $(Mn_3O_4)_c(CuFe_2O_4)_{1-c}$

1, 2, 4 — закалка в воду, 1000° С, *3, 5* — охлаждение на воздухе с печью

Рис 4.24. Зависимость параметра кристаллической решетки *a* (*1, 2*) и магнитного момента насыщения n_B (*3*) от концентрации твердых растворов $(CuMn_2O_4)_c \times \times (MnFe_2O_4)_{1-c}$

1 — эксперимент, *2* — расчет

Для медленно охлажденных на воздухе образцов область существования тетрагональной фазы увеличивается (см. рис. 4.23, *5*), а магнитный момент уменьшается (см. рис. 4.23, *3*). Увеличение области тетрагональности свидетельствует об увеличении концентрации «искажающих» ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} в октаэдрах по сравнению с таковой для закаленных образцов (см. рис. 4.23, *4, 5*).

Принимая, что распределение катионов в растворе близко к аддитивному из распределений его компонентов, получим по модели Нееля зависимость

$$n_B = 2{,}6 + 0{,}4c, \qquad (4.57)$$

которая при не слишком больших концентрациях гаусманита $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ близка к экспериментальной. При большем содержании Mn_3O_4 в растворе антипараллельность магнитных моментов подрешеток нарушается (гаусманит имеет треугольную конфигурацию магнитных моментов) и уравнение (4.57) не может быть использовано для анализа опытных данных. Однако согласие расчетных и экспериментальных значений $n_B(c)$ в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$, почти линейная зависимость $\theta(c)$ говорят в пользу распределения, близкого к аддитивному и в этой системе.

Используя приведенные экспериментальные данные о системах $CuFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$—Mn_3O_4, а также присовокупляя литературные сведения о бинарных системах $MnFe_2O_4$—Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$—$Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, $CuFe_2O_4$—$Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$—Fe_3O_4 [152, 237], перейдем к анализу возможностей разбиения шпинельной области (см. рис. 2.2, *б*) на частные концентрационные треугольники.

Прежде всего исследование концентрационных зависимостей $a(c)$, $n_B(c)$, $\theta(c)$ ряда шпинельных твердых растворов, расположенных внутри

концентрационных треугольников *1* и *2* (см. рис. 2.2, *б*), показало, что вычисленные по правилу аддитивности a, n_B, θ с использованием соответствующих значений компонентов, расположенных в вершинах треугольников, в пределах точности измерений совпадают с найденными экспериментально.

Такое положение, очевидно, как и в предыдущих системах, обусловлено только тем обстоятельством, что распределение ионов металла по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной решетки растворов аддитивно складывается из распределений, свойственных составляющим компонентам.

Переходя к концентрационному треугольнику *3* (см. рис. 2.2, *б*), отметим, что для двух его бинарных систем $CuFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4$—Fe_3O_4 имеет место аддитивное изменение свойств с концентрацией раствора, а для третьей системы $CuFe_2O_4$—Mn_3O_4 наблюдаются некоторые отклонения от аддитивности в изменении свойств. Они могут быть как следствием перехода кубическая—тетрагональная фаза, имеющего место в рассматриваемой системе, так и особенностей концентрационной зависимости температурного разупорядочения ионов по подрешеткам, из-за которых одинаковые условия закалки образцов от температур обжига приводили в итоге к несколько отличным от аддитивного распределениям ионов. Однако эти отклонения, как видно, невелики.

Следовательно, и в трехкомпонентных растворах, расположенных в треугольнике *3*, в первом приближении должен соблюдаться аддитивный характер изменения свойств. Для подтверждения этого обстоятельства рассмотрим систему $(CuMn_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$. Она исследовалась в [145]. Однако отсутствие надежной концентрационной зависимости параметра кристаллической решетки (в [145] указаны значения a лишь для двух составов при ошибке измерений $\pm 0{,}002$ нм) побудило нас вновь получить всю серию твердых растворов [160]. Образцы получали из оксидов CuO, MnO, Fe_2O_3, Mn_2O_3 по методике, не отличавшейся от использованной в [145]. Обжиг проводили на воздухе с последующей закалкой в воду от 1200° C ($c=0$), 1000° C ($c=0{,}27$; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7), 900° C ($c=0{,}85$; 1,0).

По рентгенографическим данным имеет место полная взаимная растворимость компонентов. Измеренные параметры решетки приведены на рис. 4.24, *1*. Считая эти растворы составленными из компонентов, расположенных в вершинах концентрационного треугольника *3*, запишем равенство ($0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$)

$$(CuMn_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c} = (CuFe_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-2c}(Mn_3O_4)_c \qquad (4.58)$$

Расчет $a(c)$ по аддитивному закону с использованием величин параметра кристаллической решетки чистых компонентов, расположенных в правой части равенства (4.58), дает линию *2* (см. рис. 4.24), близкую к экспериментально найденной зависимости. Вычислив по модели Нееля зависимость $n_B(c)$ с использованием распределения катионов в растворе, составленного аддитивно из распределений, характерных для компонентов, получим выражение

$$n_B = 4{,}6 - 3{,}6c, \qquad (4.59)$$

которое удовлетворительно объясняет экспериментальную зависимость $n_B(c)$, показанную на рис. 4.24. Точки — эксперимент [145], *3* в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ — расчет по (4.59).

Таким образом, и для твердых растворов в концентрационном треугольнике *3* распределение ионов по подрешеткам и характер зависимостей свойство—состав близки к аддитивным. Пример с системой $CuMn_2O_4$—$MnFe_2O_4$ убедительно показывает, что представление о концентрационных треугольниках — важный инструмент изучения кристаллохимических особенностей сложных феррошпинелей.

Относительно твердых растворов, расположенных в треугольнике *4*, заметим следующее. В бинарной системе $CuMn_2O_4$—Mn_3O_4 параметр кристаллической решетки образцов сильно меняется от способа охлаждения: при высокотемпературном рентгеновском анализе найдена кубическая структура для всей серии твердых растворов и линейная зависимость $a(c)$. Измерения же, выполненные при комнатной температуре, показали сильное положительное отклонение и наличие фазы с тетрагональной решеткой. Не исключено, что с изменением состава имеет место и изменение валентностей ионов металлов [142, 145, 146]. В другой бинарной системе $(CuMn_2O_4)_c \times \times (CuFe_2O_4)_{1-c}$ авторам [238] удалось получить однофазные образцы только при $P_{O_2} = 3 \cdot 10^5$ Па и при времени отжига 100 ч. Параметр кристаллической решетки меняется по закону: при $0{,}25 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ линейно растет, а в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}25$ постоянен. Распределение ионов по узлам решетки близко к аддитивному.

Можно сделать вывод, что в концентрационном треугольнике *4*, по-видимому, имеет место полная взаимная растворимость компонентов. Однако валентное состояние ионов, их распределение по узлам решетки сильно зависят от температур синтеза, скорости охлаждения, давления кислорода в газовой фазе (особенно в области составов, примыкающей к $CuMn_2O_4$). Поэтому для обоснования трактовки зависимостей свойство—состав внутри этого треугольника необходимы дополнительные исследования.

4.1.3. Системы Me—V—Fe—O (Me ≡ Mn, Mg)

Система Mn—V—Fe—O. Шпинельная область этой системы богата твердыми растворами. Это в первую очередь связано с наличием семи химических соединений, расположенных на сторонах концентрационного треугольника (см. рис. 2.3). Все возможные варианты триангуляции шпинельной области показаны на рис. 4.25. Таких вариантов насчитывается 11 (см. гл. 1). Для наиболее вероятного выбора обратимся к анализу экспериментальных зависимостей состав—свойство.

Начиная с анализа зависимостей $a(c)$ заметим, что изменение параметров кристаллической решетки шпинельных твердых растворов в общем случае может быть обусловлено не только изменением концентрации и степени обращенности, но и отклонением состава образцов от стехиометрического. В случаях, когда твердые растворы синтезируются в средах с различным парциальным давлением кислорода, влияние нестехиометрии может оказаться весьма существенным. Так, например, величина параметра кристаллической решетки ванадита железа, по данным ряда авторов, изменяется в пределах 0,8438—0,8468 нм [165, 171], что объясняется различной степенью растворения кислорода в данной шпинели. Судя по величине параметра решетки, можно сказать, что величина $a = 0{,}8434$ нм соответствует высококислородной границе области гомогенности, тогда как ванадит железа, имеющий $a = 0{,}8468$ нм, по-видимому, находится вблизи низкокислород-

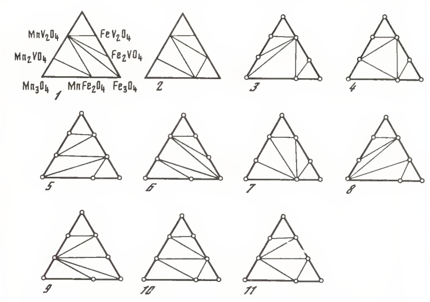


Рис. 4.25. Варианты (*1—11*) триангуляции в системе Mn—V—Fe—O

ной границы. Для решения этого вопроса воспользуемся результатами работы [175], в которой изучались равновесные условия при восстановлении твердых растворов $(MnFe_2O_4)_c(MnV_2O_4)_{1-c}$. В качестве одного из частных квазибинарных разрезов эта система входит и в рассматриваемую шпинельную область растворов Mn—V—Fe—O. Поэтому для выяснения принадлежности растворов к той или иной границе области гомогенности воспользуемся данными [175]. Исследуя равновесные соотношения при восстановлении твердого раствора $Mn_{1,00}V_{0,25}Fe_{1,75}O_4$, автор [175] предложила следующую последовательность кристаллохимических превращений:

$$Mn^{2+}V^{3+}_{0,25}Fe^{3+}_{1,75}O_4 \rightarrow Mn^{2+}_{1-x}Fe^{2+}_xV_{0,25+y}Fe^{3+}_{1,75-y}O^{2-}_4 +$$
$$+ Mn^{2+}_zFe^{2+}_{1-z}O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}V^{3+}_2O^{2-}_4 + Mn^{2+}_zFe^{2+}_{1-z}O^{2-} + Fe \rightarrow$$
$$\rightarrow Mn^{2+}V^{3+}_2O^{2-}_4 + Mn^{2+}O^{2-} + Fe. \quad (4.60)$$

Как видно из схемы, процесс восстановления состоит из трех стадий, характеризующихся различными твердыми фазами, находящимися в равновесии с газовой. На любой из стадий процесса шпинельная фаза переменного состава лежит на низкокислородной границе области гомогенности (в равновесии с низшим оксидом или металлом). Сравнивая величины параметра кристаллической решетки шпинелей, полученных при восстановлении, с параметром решетки синтезированных образцов, совпадающих по химическому составу, можно судить о степени дефектности последних. В табл. 19 приведены такие сравнительные данные для ряда образцов. Так, точки 5 и 5′, например, совпадают и принадлежат к квазибинарной системе $(MnV_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$. Величины параметра кристаллической решетки твердых растворов, существующих на низкокислородной границе области гомогенности [175], хорошо согласуются с параметрами шпинелей, полученных непосредственным синтезом (см. табл. 5). Это позволяет утверждать,

что синтезированные твердые растворы лежат вблизи низкокислородной границы области гомогенности.

Анализ зависимостей $a(c)$ в 11 квазибинарных разрезах (см. рис. 2.13, 2.14) показал, что наиболее удовлетворительное согласие всех экспериментальных кривых $a(c)$ с расчетными наблюдается только при двух способах триангуляции. Они показаны на рис. 4.25 треугольниками *10* и *11*. Проиллюстрируем это некоторыми примерами.

Наиболее значительное отклонение параметра кристаллической решетки от состава найдено в системе ортованадата железа с гаусманитом $(Mn_3O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$. Представим эти твердые растворы в соответствии с их положением в концентрационном треугольнике в качестве трехкомпонентных по уравнениям

$$(Mn_3O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}=(Mn_2VO_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-2c}\,(MnFe_2O_4)_{1-c} \quad (4.61)$$

в интервале концентраций $0\leqslant c\leqslant 0{,}5$ и

$$(Mn_3O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}=(Mn_2VO_4)_{1-c}\,(MnFe_2O_4)_{1-c}\,(Mn_3O_4)_{2c-1} \quad (4.62)$$

в интервале концентраций $0{,}5\leqslant c\leqslant 1{,}0$.

Предполагая, что распределение катионов в рассматриваемой системе составляется аддитивно из распределений, отвечающих компонентам, расположенным в правых частях уравнений (4.61) и (4.62), вычислим на этом основании по правилу аддитивности зависимость $a(c)$ с использованием значений параметров кристаллической решетки чистых компонентов. В пределах точности измерений расчетные данные согласуются с экспериментальными. Тем самым получает обоснование представление о растворах $(Mn_3O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$, как о состоящих из трех компонентов. В то же время расчет $a(c)$ по другим возможным вариантам триангуляции приводит к результатам, отличающимся от экспериментальных.

Легко видеть, что твердые растворы $(Mn_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ можно представить так же, как трехкомпонентные растворы марганцевого феррита, ортованадата железа, магнетита (ΔDCE)

$$(Mn_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}=(MnFe_2O_4)_{2c}\,(Fe_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-3c} \quad (4.63)$$

в интервале $0\leqslant c\leqslant 0{,}33$ и как растворы ортотитанатов марганца и железа с ферритом марганца (ΔBCE)

$$(Mn_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}=(Mn_2VO_4)_{\frac{3c-1}{2}}\,(Fe_2VO_4)_{\frac{1-c}{2}}\,(MnFe_2O_4)_{1-c} \quad (4.64)$$

в интервале $0\leqslant c\leqslant 1{,}0$.

Экспериментальные значения a и расчет, произведенный по правилу аддитивности с учетом правых частей уравнений (4.63) и (4.64), находятся в хорошем количественном согласии. В то же время расчеты по другим вариантам триангуляции не подтверждаются экспериментальными данными.

Три остальные системы в этой части шпинельной области: $(MnFe_2O_4)_c\times\times(Fe_2VO_4)_{1-c}$, $(Mn_2VO_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$, $(Mn_2VO_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$ — являются двухкомпонентными. В первых двух системах параметр кристаллической решетки линейно растет при замене ионов ванадия ионами марганца или ионов железа ионами марганца в полном соответствии с величинами их ионных радиусов. В системе $(Mn_2VO_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$, хотя и наблю-

Таблица 19

Химический состав и величина параметра кристаллической решетки некоторых твердых растворов в системе Mn—V—Fe—O

Данные [175]		Данные [185—188]	
Химический состав твердого раствора	a, нм	Химический состав твердого раствора	a, нм
$Mn_{0,69}Fe_{1,97}V_{0,34}O_4$	$0,8485 \pm 0,0005$	$Mn_{0,67}Fe_{2,00}V_{0,33}O_4$	$0,8478 \pm 0,0003$
$Mn_{0,61}Fe_{2,01}V_{0,38}O_4$	$0,8480 \pm 0,0005$	$Mn_{0,61}Fe_{2,00}V_{0,39}O_4$	$0,8472 \pm 0,0003$
$Mn_{0,55}Fe_{1,99}V_{0,46}O_4$	$0,8474 \pm 0,0005$	$Mn_{0,55}Fe_{2,00}V_{0,45}O_4$	$0,8466 \pm 0,0003$
$Mn_{0,49}Fe_{1,99}V_{0,52}O_4$	$0,8472 \pm 0,0005$	$Mn_{0,49}Fe_{2,00}V_{0,51}O_4$	$0,8461 \pm 0,0003$
$Mn_{0,84}Fe_{0,48}V_{1,68}O_4$	$0,8512 \pm 0,0005$	$Mn_{0,84}Fe_{0,48}V_{1,68}O_4$	$0,8512 \pm 0,0003$

дается некоторое отрицательное отклонение, двухкомпонентное представление дает наиболее близкие к экспериментальным величинам значения a, ибо расчеты по другим вариантам резко отличаются от экспериментальной зависимости $a(c)$.

Таким образом, шпинельная область Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—Fe_3O_4—Mn_3O_4 разбивается на три частных концентрационных треугольника с вершинами Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—$MnFe_2O_4$, Mn_2VO_4—$MnFe_2O_4$—Mn_3O_4, Fe_2VO_4—$MnFe_2O_4$—Fe_3O_4.

В шпинельную область, ограниченную соединениями Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4, полностью входят две серии квазибинарных твердых растворов: $(Mn_2VO_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}$, $(MnV_2O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$. Учитывая, что в первой системе найдена линейная зависимость параметра кристаллической решетки от состава, следует разбить эту область на два частных концентрационных треугольника с вершинами Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4, FeV_2O_4—Fe_2VO_4—Mn_2VO_4.

В этом случае твердые растворы ванадата марганца с ортованадатом железа следует трактовать как трехкомпонентные в соответствии с уравнениями

$$(MnV_2O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}=(Mn_2VO_4)_{0,5c}\,(FeV_2O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{(2-3c)/2} \quad (4.65)$$

в интервале концентрации $0 \leqslant c \leqslant 0,67$ и

$$(MnV_2O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}=(Mn_2VO_4)_{1-c}\,(MnV_2O_4)_{3c-2}\,(FeV_2O_4)_{2-2c} \quad (4.66)$$

в интервале концентраций $0,67 \leqslant c \leqslant 1,0$. Действительно, вычисленная по этим уравнениям зависимость $a(c)$ находится в хорошем согласии с экспериментальной кривой.

Твердые растворы ванадита марганца с гаусманитом $(Mn_3O_4)_c\times\times(FeV_2O_4)_{1-c}$ в обсуждаемом варианте триангуляции шпинельной области теперь следует рассматривать как трехкомпонентные твердые растворы ванадита железа с ортованадатами марганца и железа (ΔBPC):

$$(Mn_3O_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}=(MnV_2O_4)_{1,5c}\,(Fe_2VO_4)_{0,5c}\,(FeV_2O_4)_{1-2c} \quad (4.67)$$

в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0,5$, как растворы ортованадатов марганца и железа с марганцевым ферритом (ΔBCE)

$$(Mn_3O_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}=(Mn_2VO_4)_{0,5+0,5c}\,(Fe_2VO_4)_{1,5-2,5c}\,(MnFe_2O_4)_{2c-1} \quad (4.68)$$

в интервале концентраций $0{,}50 \leqslant c \leqslant 0{,}60$ и как твердые растворы ортованадата марганца, феррита марганца и гаусманита (ΔABE)

$$(Mn_3O_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c} = (Mn_2VO_4)_{2-2c}\,(MnFe_2O_4)_{0.5-0.5c}\,(Mn_3O_4)_{2.5c-0.5} \quad (4.69)$$

в интервале концентраций $0{,}60 \leqslant c \leqslant 1{,}0$.

Зависимость $a(c)$, вычисленная в соответствии с правыми частями уравнений (4.67)—(4.69), вполне удовлетворительно объясняет большое положительное отклонение от аддитивного расширения элементарной ячейки.

В системе $(FeV_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$ концентрационная зависимость параметра кристаллической решетки аппроксимируется двумя линейными участками. Согласно развиваемым представлениям, эти твердые растворы необходимо записать как трехкомпонентные твердые растворы ванадита железа с ортованадатом марганца и марганцевым ферритом ($\triangle BCE$)

$$(FeV_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c} = (Mn_2VO_4)_{0.5c}\,(Fe_2VO_4)_{1.5c}\,(MnFe_2O_4)_{1-2c} \quad (4.70)$$

в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ и как растворы ортованадатов марганца и железа с ванадитом железа ($\triangle BCP$)

$$(FeV_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c} = (Mn_2VO_4)_{0.5-0.5c}\,(Fe_2VO_4)_{1.5-1.5c} \times \times (FeV_2O_4)_{2c-1} \quad (4.71)$$

в интервале концентраций $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$. Расчет $a(c)$ с учетом этих уравнений удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Ограничиваясь этими примерами, отметим, что твердые растворы ванадита марганца с магнетитом $(MnV_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ располагаются в четырех частных концентрационных треугольниках ($\triangle BFP$, $\triangle BPC$, $\triangle BCE$, $\triangle CED$), а твердые растворы $(MnV_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ — в трех ($\triangle BFP$, $\triangle BPC$, $\triangle BCE$). Расчетные значения параметра кристаллической решетки, полученные с помощью соответствующих уравнений, также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, анализ концентрационных зависимостей параметра кристаллической решетки во всех *11* сериях твердых растворов показал, что всю шпинельную область Mn_3O_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_3O_4 можно разбить на пять частных концентрационных треугольников с вершинами Mn_3O_4—Mn_2VO_4—Fe_2VO_4, Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4, Mn_2VO_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4, Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—$MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Fe_3O_4 (см. рис. 4.25, вариант *11*). Такая триангуляция шпинельной области на вторичные концентрационные треугольники позволила объяснить концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки для всех синтезированных твердых растворов шпинелей на основе оксидов марганца, железа и ванадия.

Результаты магнитных измерений для всех квазибинарных твердых растворов представлены на рис. 4.26—4.28. Анализ кривых $\sigma(T)$ всех твердых растворов показал, что все они могут быть отнесены к Q- и P-типу по классификации Нееля [37].

В рамках предложенной триангуляции шпинельной области на вторичные концентрационные треугольники применим модель Нееля для анализа концентрационных зависимостей магнитного момента насыщения n_B твердых растворов.

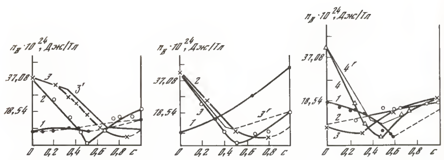


Рис. 4.26. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения n_B твердых растворов

1 — $(Mn_3O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *2* — $(MnV_2O_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *3, 3′* — $(Mn_2VO_4)_c \times (Fe_3O_4)_{1-c}$, *1—3* — эксперимент, *3′* — расчет

Рис. 4.27. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения n_B твердых растворов

1 — $(MnFe_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *2* — $(Mn_2VO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$, *3, 3′* — $(FeV_2O_4)_c \times (MnFe_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$, *1—3* — эксперимент, *3′* — расчет

Рис. 4.28. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения n_B твердых растворов

1 — $(MnFe_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *2* — $(Mn_2VO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$, *3, 3′* — $(MnV_2O_4)_c \times (Fe_2VO_4)_{1-c}$, *4, 4′* — $(MnV_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$, *1—4* — экксперимент, *3′, 4′* — расчет

Так, принимая распределение катионов по узлам кристаллической решетки, составленным аддитивно из распределений, свойственных его компонентам, получим для образцов состава $(Mn_2VO_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ следующую структурную формулу[1]:

$$Mn^{2+}_{0,2c+0,8}Fe^{3+}_{0,2-0,2c}\times$$
$$\times[Mn^{2+}_c\ Mn^{3+}_{0,2-0,2c}Fe^{2+}_{0,2-0,2c}Fe^{3+}_{1,6-1,6c}V^{4+}_c]\,O_4. \qquad (4.72)$$

С учетом реакции «электронного обмена» в октаэдрической подрешетке $Mn^{2+}+Fe^{3+} \rightleftarrows Mn^{3+}+Fe^{2+}$, практически полностью сдвинутой вправо [84], переходим к следующим выражениям:

$$Mn^{2+}_{0,2c+0,8}Fe^{3+}_{0,2-0,2c}\times$$
$$\times[Mn^{3+}_{0,2+0,8c}Fe^{2+}_{0,2+0,8c}Fe^{3+}_{1,6-2,6c}V^{4+}_c]\,O_4 \quad (0\leqslant c\leqslant 0,615), \qquad (4.73)$$

$$Mn^{2+}_{0,2c+0,8}Fe^{3+}_{0,2-0,2c}\times$$
$$\times[Mn^{3+}_{1,8-1,8c}Mn^{2+}_{2,6c-1,6}Fe^{2+}_{1,8-1,8c}V^{4+}_c]\,O_4 \quad (0,615\leqslant c\leqslant 0,80). \qquad (4.74)$$

При $c \geqslant 0,615$ в октаэдрической подрешетке часть ионов марганца остается в виде Mn^{2+}, поскольку все железо в октаподрешетке уже находится в двухвалентном состоянии, с чем и связан переход от (4.73) к (4.74).

---

[1] Распределение ионов металлов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры для чистых компонентов твердых растворов принято в следующем виде: $Mn^{2+}[Mn^{2+}V^{4+}]O_4$, $Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{3+}_{0,2}Fe^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,6}]O_4$, $Fe^{2+}[Fe^{2+}V^{4+}]O_4$, $Fe^{2+}[V^{3+}V^{3+}]O_4$, $Mn^{2+}[V^{3+}V^{3+}]O_4$, $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$, $Mn^{2+}[Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4$

Применение модели Нееля дает следующие зависимости для магнитного момента:

$$n_B(c)=\begin{cases} 4{,}6-5{,}6c & (0\leqslant c\leqslant 0{,}615), \\ 2{,}4-0{,}4c & (0{,}615\leqslant c\leqslant 0{,}8). \end{cases} \qquad (4.75)$$

Расчет по (4.75) качественно согласуется с экспериментальной зависимостью $n_B(c)$ и объясняет существенное отрицательное отклонение от линейного хода. Следовательно, подтверждается, что распределение катионов по подрешеткам в этой системе близко к аддитивному из распределений составляющих компонентов.

В другой квазибинарной системе $MnFe_2O_4$—Fe_2VO_4 при аддитивном характере распределения катионов по подрешеткам по модели Нееля получаем следующую зависимость:

$$n_B(c)=1{,}0+3{,}6c \quad (0\leqslant c\leqslant 0{,}8). \qquad (4.76)$$

Экспериментальные точки расположены несколько ниже этой зависимости, что свидетельствует о незначительном отклонении от принятого распределения по подрешеткам шпинельной структуры.

Твердые растворы ортованадата марганца с магнетитом будем трактовать в соответствии с уравнениями (4.63) и (4.64). Магнитный момент насыщения $n_B(c)$ в этой системе меняется сложным образом. Применяя модель Нееля к правым частям уравнений (4.63) и (4.64), находим следующие выражения:

$$n_B(c)=\begin{cases} 4{,}0-1{,}8c & (0\leqslant c\leqslant 0{,}33), \\ 5{,}6-6{,}6c & (0\leqslant c\leqslant 0{,}68), \\ 1{,}4-0{,}4c & (0{,}68\leqslant c\leqslant 1{,}0). \end{cases} \qquad (4.77)$$

В октаэдрической подрешетке в области концентраций $0{,}33\leqslant c\leqslant 0{,}68$ учитывали реакцию «электронного обмена» $Mn^{2+}+Fe^{3+}\rightleftarrows Mn^{3+}+Fe^{2+}$. При $c=0{,}68$ часть марганца остается в виде Mn^{2+}, поскольку все железо при этих концентрациях находится уже в двухвалентном состоянии. На рис. 4.26 зависимости (4.77) отражаются ломаной *3* и качественно и количественно согласуются с экспериментальной кривой, что свидетельствует о возможности описания растворов по формулам (4.63) и (4.64).

В твердых растворах $(Mn_3O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$ магнитные измерения приведены только для равновесных образцов $(0\leqslant c\leqslant 0{,}5)$. Используя выражение (4.61) и модель Нееля, получим для этой области концентраций зависимость $n_B(c)$ в виде

$$n_B(c)=1+1{,}6c. \qquad (4.78)$$

Экспериментальные точки расположены несколько ниже этой прямой. Возможно, что распределение ионов по подрешеткам немного уклоняется от принятого по (4.61). Соединения Mn_2VO_4 и Fe_2VO_4 имеют магнитные моменты $n_B=7{,}42\cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. В твердых растворах наблюдается отрицательное отклонение от линейного хода. Не исключено, что магнитное взаимодействие в этой системе уклоняется от неелевского.

В образцах состава $(FeV_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$ зависимость $n_B(c)$ имеет большое отрицательное отклонение от линейного хода и аппроксимируется кривой с минимумом вблизи $c=0{,}5$. Учитывая положение этих растворов в области кристаллизации шпинелей, их следует записать в виде уравнений

(4.70) и (4.71) (см. рис. 2.3). Расчет с использованием модели Нееля по уравнению (4.70) приводит к следующим выражениям для магнитного момента:

$$n_B(c)=\begin{cases} 4{,}6-8{,}2c & (0\leqslant c\leqslant 0{,}43), \\ 1{,}4-0{,}8c & (0{,}43\leqslant c\leqslant 0{,}50). \end{cases} \quad (4.79)$$

Переход в (4.79) от первой ко второй формуле связан, как и выше, с учетом реакции «электронного обмена». Уравнения (4.79) отображаются на рис. 4.27 кривой *3'*, которая хорошо подтверждается экспериментальными данными ($0\leqslant c\leqslant 0{,}50$). При больших значениях c в качестве компонента присутствует ванадит железа, имеющий неколлинеарную магнитную структуру. Экспериментальные значения n_B при $c>0{,}5$ располагаются ниже пунктирной кривой, проведенной к значению магнитного момента, характерного для чистого FeV_2O_4.

Концентрационная зависимость магнитного момента насыщения для твердых растворов $(MnV_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ приведена на рис. 4.26. Представляя эти растворы трехкомпонентными (концентрационные треугольники: MnV_2O_4—Mn_2VO_4—FeV_2O_4, Mn_2VO_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4, Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—$MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Fe_3O_4) и вычисляя по модели Нееля зависимость $n_B(c)$, получим для интервала концентраций $0\leqslant c\leqslant 0{,}50$ следующие выражения:

$$n_B=\begin{cases} 4-5{,}4 & (0\leqslant c\leqslant 0{,}33), \\ 5{,}6-10{,}2c & (0{,}33\leqslant c\leqslant 0{,}45), \\ 1{,}4-0{,}8c & (0{,}45\leqslant c\leqslant 0{,}50), \end{cases} \quad (4.80)$$

Переход в (4.80) от первой ко второй формуле обусловлен как переходом фигуративной точки, отвечающей твердым растворам, из частного концентрационного треугольника $MnFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Fe_3O_4 в треугольник $MnFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Mn_2VO_4, так и учетом реакции «электронного обмена» между ионами марганца и железа. Экспериментальная зависимость $n_B(c)$ качественно и количественно согласуется с расчетом по уравнениям (4.80) в области концентрации $0\leqslant c\leqslant 0{,}45$. При больших значениях c в качестве компонентов раствора присутствуют в заметных концентрациях ванадиты марганца и железа и ортованадат марганца (компоненты с неколлинеарной магнитной структурой), характер магнитного взаимодействия отклоняется от неелевского, а экспериментальные данные проходят ниже пунктирной прямой, экстраполированной к величине n_B для чистого MnV_2O_4. Заметим, что на кривых $\sigma(T)$ наблюдается переход типа Q—P—Q.

Характерный излом на кривой $n_B(c)$ вблизи $c=0{,}5$ обнаружен нами и для образцов состава $(MnV_2O_4)_c\,(MnFe_2O_4)_{1-c}$. Эти растворы являются трехкомпонентными (концентрационные треугольники: Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4, Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—FeV_2O_4, Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—$MnFe_2O_4$. При неелевском характере взаимодействия для зависимости $n_B(c)$ получены следующие выражения:

$$n_B(c)=\begin{cases} 4{,}6-9{,}2c & (0\leqslant c\leqslant 0{,}38), \\ 1{,}4-0{,}8c & (0{,}38\leqslant c\leqslant 0{,}50). \end{cases} \quad (4.81)$$

Они представлены на рис. 4.28 кривой *4'*, которая хорошо согласуется с экспериментальной кривой и связана с большим отрицательным отклоне-

Таблица 20

Распределение ионов в тетраэдрических узлах шпинельной структуры твердых растворов в системе Mn—V—Fe—O

Номер образца	Состав*	Эксперимент	Расчет
1	$Mn_{0,50}Fe_{1,50}V_{1,00}O_4$	$Mn_{0,30}Fe_{0,70}[...]O_4$, $u=0,383$	$Mn_{0,25}Fe_{0,75}[...]O_4$
2**	$Mn_{1,00}Fe_{1,34}V_{0,66}O_4$	$Mn_{0,73}Fe_{0,27}[...]O_4$, $u=0,385$	$Mn_{0,61}Fe_{0,39}[...]O_4$
3	$Mn_{1,50}Fe_{0,25}V_{1,25}O_4$	$Mn_{0,80}Fe_{0,20}[...]O_4$, $u=0,387$	$Mn_{0,75}Fe_{0,25}[...]O_4$
4	$Mn_{0,20}Fe_{0,90}V_{1,90}O_4$	$Mn_{0,16}Fe_{0,84}[...]O_4$, $u=0,386$	$Mn_{0,10}Fe_{0,90}[...]O_4$
5	$Mn_{0,60}Fe_{0,80}V_{1,60}O_4$	$Mn_{0,40}Fe_{0,60}[...]O_4$, $u=0,385$	$Mn_{0,30}Fe_{0,70}[...]O_4$
6	$Mn_{0,33}Fe_{1,34}V_{1,33}O_4$	$Mn_{0,25}Fe_{0,75}[...]O_4$, $u=0,383$	$Mn_{0,17}Fe_{0,83}[...]O_4$

* Положенне твердых растворов в шпннельиой области даниой системы показаио точками иа рис 2.3,*а*.

** Расчет катиоиного распределення по дaииым нейтронографических нзмерений дает $\lambda_{Mn}=0,76$; $u=0,3859$ (см. рис 4.29).

нием магнитного момента. При переходе фигуративной точки в область Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4 магнитное взаимодействие не может быть описано в рамках неелевской модели. Для образцов состава $(FeV_2O_4)_c\,(Mn_2VO_4)_{1-c}$ зависимость $n_B(c)$, как и следовало ожидать, ближе к линейной. Напротив, в твердых растворах $(MnV_2O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$ магнитный момент насыщения n_B с составом меняется сложным образом, что обусловлено как переходом фигуративной точки раствора из одного частного концентрационного треугольника в другой (см. рис. 2.3), так и неколлинеарным характером магнитного взаимодействия ионов в растворе.

Аналогичные соображения можно высказать и о твердых растворах гаусманита с ванадитом железа $(Mn_3O_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}$.

Таким образом, триангуляция шпинельной области системы Mn—V—Fe—O на вторичные концентрационные треугольники, обоснованная выше, подтверждается и результатами измерений зависимостей $n_B(c)$.

Для нескольких твердых растворов, принадлежащих шпинельной области системы Mn—V—Fe—O, было выполнено методами рентгеноструктурного анализа и нейтронографии прямое определение распределения ионов металлов в шпинельной структуре. Для этого вначале съемку образцов проводили в хромовом излучении. В этом случае атомные факторы рассеяния железа и марганца максимально сближаются, что позволило найти распределение ванадия по подрешеткам шпинельной структуры. На втором этапе использовали железное излучение, так как в этом случае разница в атомных факторах рассеяния железа и марганца наибольшая. Съемкой в двух излучениях решалась задача нахождения размещения всех трех ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной решетки. В то же время, используя долю ванадия в тетраэдрических узлах шпинельной решетки (по рентгеновским данным), анализировали интегральные интенсивности пиков ядерного когерентного рассеяния нейтронов, с помощью которых определяли долю катионов железа и марганца в позициях кристаллической решетки шпинели. В табл. 20 приведены экспериментальные и расчетные

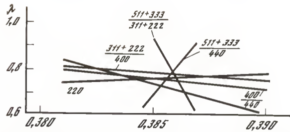


Рис. 4.29. Графическое решение уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч}=(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$ для состава $(MnV_2O_4)_{0,33}(MnFe_2O_4)_{0,67}$ (табл. 20, образец 2) при использовании нейтронной дифракции

λ—доля ионов марганца в тетраэдрических узлах

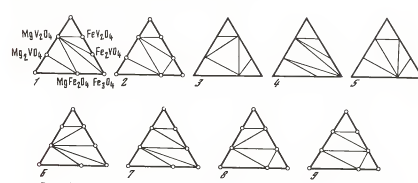


Рис. 4.30. Варианты (*1*—*9*) триангуляции в системе Mg—V—Fe—O

данные по распределению катионов в шпинельной решетке ряда твердых растворов, а на рис. 4.29 в качестве примера — расчет дифракционной картины рассеяния нейтронов для одного из этих растворов (см. табл. 20, образец 2).

Рассмотрим твердый раствор состава $(Mn_2VO_4)_{0,25}(Fe_2VO_4)_{0,75}$ (см. табл. 20, образец 1). Распределение катионов в нем, вычисленное по принципу аддитивности из распределений, свойственных чистым компонентам, дает кристаллохимическую формулу

$$Mn_{0,25}Fe_{0,75}[Mn_{0,25}Fe_{0,75}V_{1,00}]O_4, \qquad (4.82)$$

которая подтверждается экспериментально (см. табл. 20).

Если при расчете исходить из распределений, свойственных $MnFe_2O_4$ и FeV_2O_4 или MnV_2O_4 и Fe_3O_4 (см. рис. 2.3), для тетраэдрической подрешетки в первом случае получим $\lambda_{Mn}=0,40$, во втором — 0,50. Эксперимент дает для λ_{Mn} величину 0,30. Следовательно, первый из трех вариантов более предпочтителен.

Твердый раствор $(MnV_2O_4)_{0,33}(MnFe_2O_4)_{0,67}$ представим в виде трехкомпонентного твердого раствора ортованадатов марганца и железа с ферритом марганца (см. рис. 2.3). В этом случае получаем кристаллохимическую формулу

$$Mn_{0,61}Fe_{0,39}[Mn_{0,39}Fe_{0,95}V_{0,66}]O_4. \qquad (4.83)$$

Экспериментально найденное распределение близко к расчетному. В то же время представление твердых растворов в качестве двухкомпонентных, исходя из записи их в виде $(MnV_2O_4)_c(MnFe_2O_4)_{1-c}$ или $(Mn_3O_4)_c \times \times (Fe_2VO_4)_{1-c}$, дает распределение, отличное от экспериментального. Так, во втором случае получаем кристаллохимическую формулу

$$Mn_{0,33}Fe_{0,67}[Mn_{0,67}Fe_{0,67}V_{0,66}]O_4, \quad (4.84)$$

отличную от экспериментально найденной.

Таким образом, триангуляция шпинельной области Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—Fe_3O_4—Mn_3O_4 на частные концентрационные треугольники: Mn_3O_4—Mn_2VO_4—$MnFe_2O_4$, Mn_2VO_4—Fe_2VO_4—$MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Fe_3O_4 получает непосредственное экспериментальное подтверждение.

В шпинельной области Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4 образцы состава $(Mn_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$ трактуются нами как двухкомпонентные. Экспериментально установленное распределение катионов для двух составов твердых растворов этой системы хорошо согласуется с составленным аддитивно из распределений Mn_2VO_4 и FeV_2O_4 (см. табл. 20, образцы 3, 4). В то же время твердый раствор $(MnV_2O_4)_{0,60}(Fe_2VO_4)_{0,40}$ следует рассматривать как трехкомпонентный в концентрационном треугольнике Mn_2VO_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4. Действительно, кристаллохимическая формула $Mn_{0,30}Fe_{0,70}Mn_{0,30}Fe_{0,10}V_{1,60}O_4$, найденная из трехкомпонентного представления, подтверждается экспериментальными измерениями (см. табл. 20, образец 5). Расчет катионного распределения, сделанный для двухкомпонентного аддитивного представления, приводит к выражению

$$Mn_{0,60}Fe_{0,40}[Fe_{0,40}V_{1,60}]O_4, \quad (4.85)$$

значительно отличающемуся от экспериментального.

Представление твердого раствора состава $(MnV_2O_4)_{0,33}(Fe_2VO_4)_{0,67}$ в виде трехкомпонентного также подтверждается экспериментальными результатами (см. табл. 20, образец 6).

Таким образом, триангуляция шпинельной области Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4 на два частных концентрационных треугольника (Mn_2VO_4—MnV_2O_4—FeV_2O_4 и Mn_2VO_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4) получает непосредственное экспериментальное обоснование.

Система Mg—V—Fe—O. Твердые растворы в этой системе образуются между шестью химическими соединениями шпинельного типа (см. рис. 2.3). Возможных вариантов триангуляции шпинельной области насчитывается девять (см. гл. 1). Все они показаны на рис. 4.30. Анализ экспериментальных данных (см. рис. 2.15, 2.16) показывает, что наиболее вероятными из них могут быть только варианты *8* и *9*. Остальные способы триангуляции не объясняют экспериментальных зависимостей. Остановимся подробнее на вариантах *8* и *9*.

Сравнение значений параметров кристаллической решетки образцов, помещенных в табл. 6, с аналогичными данными для твердых растворов MgV_2O_4—Fe_3O_4 и продуктов их восстановления в равновесных условиях, полученных в работе [196], позволило сделать вывод, что условия синтеза образцов в квазибинарных разрезах (см. табл. 6) соответствуют низкокислородной границе области гомогенности.

В твердых растворах ортованадатов магния и железа изменение пара-

метра кристаллической решетки практически не наблюдается ($a_{Mg_2VO_4}=0{,}8410$ нм, $a_{Fe_2VO_4}=0{,}8420$ нм). Слабое линейное увеличение a в пределах области растворимости найдено в другой квазибинарной системе — $(Mg_2VO_4)_c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}$. Незначительное отрицательное отклонение от линейного хода $a(c)$ в третьей квазибинарной системе этого вторичного треугольника (в области средних значений c) свидетельствует о некотором отклонении от аддитивности в распределении ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры.

Твердые растворы $(Mg_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ будем трактовать как состоящие из трех компонентов в соответствии с уравнениями

$$(Mg_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}=(MgFe_2O_4)_{2c}\,(Fe_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-3c} \quad (4.86)$$

в интервале концентраций $0\leqslant c\leqslant 0{,}33$ и

$$(Mg_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}=(MgFe_2O_4)_{1-c}\,(Fe_2VO_4)_{0,5-0,5c}\,(Mg_2VO_4)_{1,5c-0,5} \quad (4.87)$$

в интервале концентраций $0{,}33\leqslant c\leqslant 1{,}0$.

Экспериментальные величины a и расчет, проведенный по правилу аддитивности с учетом правых частей уравнений (4.86) и (4.87), находятся в удовлетворительном согласии. В то же время расчеты по другим вариантам триангуляции показывают значительные отклонения от опытных данных.

Шпинельная область Mg_2VO_4—Fe_2VO_4—Fe_3O_4 разбивается, следовательно, на два вторичных концентрационных треугольника с вершинами Mg_2VO_4—Fe_2VO_4—$MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Fe_3O_4.

В шпинельную область, ограниченную соединениями Mg_2VO_4—MgV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4, полностью входят две серии квазибинарных твердых растворов: $(MgV_2O_4)_c\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$, $(Mg_2VO_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}$. Учитывая, что в первой системе зависимость параметра кристаллической решетки от состава близка к линейной, следует разбить эту область на два частных концентрационных треугольника с вершинами MgV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4, MgV_2O_4—Fe_2VO_4—Mg_2VO_4. В этом случае твердые растворы ортованадата магния с ванадитом железа следует трактовать как трехкомпонентные в соответствии с уравнениями

$$(Mg_2VO_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}=(MgV_2O_4)_{2c}\,(FeV_2O_4)_{1-3c}\,(Fe_2VO_4)_c \quad (4.88)$$

в интервале $0\leqslant c\leqslant 0{,}33$ и

$$(Mg_2VO_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}=(MgV_2O_4)_{1-c}\,(Fe_2VO_4)_{0,5-0,5c}\,(Mg_2VO_4)_{1,5c-0,5} \quad (4.89)$$

в интервале $0{,}33\leqslant c\leqslant 1{,}0$.

Действительно, вычисленная по этим уравнениям зависимость $a(c)$ находится в хорошем согласии с экспериментальной кривой, в то время как аддитивное представление значительно отличается от опытных данных.

Твердые растворы ванадита магния с магнетитом $(MgV_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$ в обсуждаемом варианте триангуляции шпинельной области теперь следует рассматривать как трехкомпонентные твердые растворы магнетита, магниевого феррита и ортованадата железа (концентрационный треугольник CDE)

$$(MgV_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}=(Fe_2VO_4)_{2c}\,(MgFe_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-3c} \quad (4.90)$$

в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}33$, как твердые растворы магниевого феррита с ортованадатами магния и железа ($\triangle BCE$)

$$(MgV_2O_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-c} = (Fe_2VO_4)_{0,5+0,5c}\ (MgV_2O_4)_{1-2c} \times \times (Mg_2VO_4)_{1,5c-0,5} \tag{4.91}$$

в интервале концентраций $0{,}33 \leqslant c \leqslant 0{,}50$ и как твердые растворы ортованадатов магния и железа с ванадитом магния ($\triangle BFC$)

$$(MgV_2O_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-c} = (MgV_2O_4)_{2c-1}\ (Mg_2VO_4)_{0,5-0,5c} \times \times (Fe_2VO_4)_{1,5-1,5c} \tag{4.92}$$

в интервале концентраций $0{,}50 \leqslant c \leqslant 1{,}0$.

Зависимость $a(c)$, вычисленная в соответствии с правыми частями уравнений (4.90)—(4.92), вполне удовлетворительно объясняет экспериментальные данные, в то время как другие варианты триангуляции не согласуются с выбранным вариантом.

В трех частных концентрационных треугольниках расположена и система твердых растворов ванадита железа с магниевым ферритом. Она записывается с помощью следующих уравнений:

$$(FeV_2O_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c} = (Mg_2VO_4)_{0,5c}\ (Fe_2VO_4)_{1,5c} \times \times (MgFe_2O_4)_{1-2c} \tag{4.93}$$

в интервале концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ ($\triangle BCE$),

$$(FeV_2O_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c} = (Mg_2VO_4)_{1-1,5c}\ (Fe_2VO_4)_{1-0,5c} \times \times (MgV_2O_4)_{2c-1} \tag{4.94}$$

в интервале концентраций $0{,}5 \leqslant c \leqslant 0{,}67$ ($\triangle BFC$) и

$$(FeV_2O_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c} = (MgV_2O_4)_{1-c}\ (Fe_2VO_4)_{2-2c} \times \times (FeV_2O_4)_{3c-2} \tag{4.95}$$

при $0{,}67 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ ($\triangle CFP$).

Расчет $a(c)$ с учетом этих уравнений удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

В твердых растворах ванадита магния с магниевым ферритом $(MgV_2O_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c}$, где имеет место замещение близких по ионным радиусам ионов трехвалентного железа на ионы трехвалентного ванадия, параметр кристаллической решетки слабо меняется с концентрацией (0,8395—0,8410 нм). Об этом же свидетельствует и расчетная зависимость $a(c)$, найденная в соответствии с представлением этих растворов в качестве трехкомпонентных по уравнениям:

$$(MgV_2O_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c} = (Mg_2VO_4)_c\ (Fe_2VO_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c} \tag{4.96}$$

в интервале $0 \leqslant c \leqslant 0{,}5$ ($\triangle BCE$),

$$(MgV_2O_4)_c\ (MgFe_2O_4)_{1-c} = (Mg_2VO_4)_{1-c}\ (Fe_2VO_4)_{1-c}\ (MgV_2O_4)_{2c-1} \tag{4.97}$$

в интервале концентраций $0{,}5 \leqslant c \leqslant 1{,}0$ ($\triangle BCF$).

Наконец, в квазибинарной системе $(Mg_2VO_4)_c\ (MgV_2O_4)_{1-c}$ отрицательное отклонение в зависимости $a(c)$ обусловлено как замещением ванадия на магний, так и переходом ванадия из трех- в четырехвалентное состояние.

Таким образом, анализ концентрационных зависимостей параметра

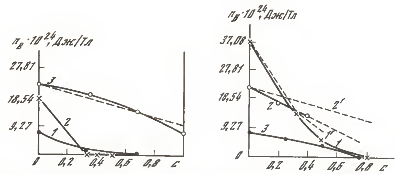


Рис. 4.31. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения n_B твердых растворов

1 — $(MgV_2O_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$, *2* — $(Mg_2VO_4)_c(FeV_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(Fe_2VO_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$

Рис. 4.32. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения n_B твердых растворов

1, 1' — $(MgV_2O_4)_c(Fe_3VO_4)_{1-c}$, *2, 2'* — $(Mg_2VO_4)_c(Mg_2Fe_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(Mg_2VO_4)_c \times (Fe_2VO_4)_{1-c}$, *1—3* — эксперимент, *1', 2'* — расчет

кристаллической решетки в девяти сериях твердых растворов системы Mg—V—Fe—O показал, что всю шпинельную область Mg_2VO_4—MgV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_3O_4—$MgFe_2O_4$ можно разбить на четыре концентрационных треугольника с вершинами Mg_2VO_4—Fe_2VO_4—$MgFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$—Fe_2VO_4—Fe_3O_4, Mg_2VO_4—MgV_2O_4—Fe_2VO_4, Fe_2VO_4—MgV_2O_4—FeV_2O_4 (см. рис. 4.30, вариант 9). Такая триангуляция шпинельной области на вторичные концентрационные треугольники позволила объяснить концентрационные зависимости $a(c)$ во всех девяти частных разрезах твердых растворов системы Mg—V—Fe—O.

Обратимся к анализу результатов магнитных измерений. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения $n_B(c)$ приведены на рис. 4.31—4.33.

Отметим, что особенностью этой системы является то, что в состав растворов входят неферромагнитные ионы магния, а ряд соединений имеет неколлинеарную магнитную структуру. В этой связи модель Нееля выполняется лишь в ограниченной области твердых растворов. Рассмотрим конкретные примеры.

Для образцов состава $(Mg_2VO_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$ $(0 \leqslant c \leqslant 0{,}75)$ кристаллохимическая формула в аддитивном приближении имеет вид[1]

$$Mg_c^{+}Fe_{1-c}^{2+}Mg_c^{2+}Fe_{1-c}^{2+}V^{4+}O_4. \qquad (4.98)$$

Отсюда видно, что расчетная зависимость $n_B(c)$ должна представлять собой прямую линию, параллельную оси абсцисс с ординатой, равной по величине магнитному моменту иона V^{4+}, т. е. $1\mu_Б$. Экспериментальная зависимость

---

[1] Распределение ионов металлов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры для чистых компонентов твердых растворов принято в виде $Mg_{0,24}^{2+}Fe_{0,76}^{3+}[Mg_{0,76}^{2+}Fe_{1,24}^{3+}]O_4$, $Mg^{2+}[Mg^{2+}V^{4+}]O_4$, $Fe^{2+}[Fe^{2+}V^{4+}]O_4$, $Fe^{2+}[V^{3+}V^{3+}]O_4$, $Mg^{2+}[V^{3+}V^{3+}]O_4$, $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

отклоняется от этой прямой. Вместе с тем рентгенодифракционные измерения интенсивностей линий, проведенные по методике, описанной ниже, подтверждают, что распределение ионов металлов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры близко к аддитивному. Эти результаты приведены в табл. 21.

Таким образом, различие экспериментальных и расчетных значений $n_B(c)$ следует отнести за счет ослабления ферримагнитного AB взаимодействия по мере возрастания концентрации ионов магния в составе твердых растворов.

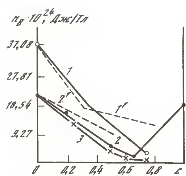


Рис. 4.33. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения n_B твердых растворов

1, 1' — $(Mg_2VO_4)_c(Fe_3O_4)_{1-c}$, *2, 2'* — $(FeV_2O_4)_c(MgFe_2O_4)_{1-c}$, *3* — $(MgV_2O_4)_c \times (MgFe_2O_4)$ *1—3* — эксперимент, *1', 2'* — расчет

Для квазибинарной системы $(Mg_2VO_4)_c$ $(MgFe_2O_4)_{1-c}$ изменение $n_B(c)$ подчиняется линейному закону $(0 \leqslant c \leqslant 0{,}4)$. Из кристаллохимической формулы

$$Mg^{2+}_{0,76c+0,24}Fe^{3+}_{0,76-0,76c}\ [Mg^{2+}_{0,24c+0,76}Fe^{3+}_{1,24-1,24c}V^{4+}_{c}]\ O_4, \qquad (4.99)$$

записанной при аддитивном характере распределения катионов, из модели Нееля получаем следующую зависимость:

$$n_B(c) = 2{,}4 - 1{,}4c. \qquad (4.100)$$

Экспериментальные точки лежат ниже этой прямой, что обусловлено, как и в предыдущем случае, присутствием все более возрастающего количества диамагнитных ионов магния в составе твердых растворов по мере увеличения c.

В твердых растворах $(Fe_2VO_4)_c$ $(MgFe_2O_4)_{1-c}$ при аддитивном характере распределения катионов по подрешеткам шпинельной структуры и коллинеарной магнитной структуре изменение магнитного момента с составом раствора должно следовать зависимости

$$n_B(c) = 2{,}4 - 1{,}4c,\ 0 \leqslant c \leqslant 1{,}0. \qquad (4.101)$$

Экспериментальные точки лишь незначительно отклоняются от этой зависимости, что свидетельствует о небольшом отклонении реального распределения катионов от аддитивного закона.

Систему (Mg_2VO_4)—(Fe_3O_4) следует рассматривать как трехкомпонентную в соответствии с уравнениями

$$(Mg_2VO_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-c} = (MgFe_2O_4)_{2c}\ (Fe_2VO_4)_c\ (Fe_3O_4)_{1-3c},$$
$$0 \leqslant c \leqslant 0{,}33 \qquad (4.102)$$

Таблица 21

Распределение иоиов в тетраэдрических узлах шпинельиой структуры твердых растворов в системе Mg—V—Fe—O

Номер образца	Состав *	Экспериметт	
		реитгеиоструктуриый аиализ	
1	$Mg_{0,50}Fe_{1,50}V_{1,00}O_4$	$Mg_{0,26}Fe_{0,74}$ [...] O_4, $u=0{,}385$	
2	$Mg_{1,00}Fe_{1,00}V_{1,00}O_4$	$Mg_{0,60}Fe_{0,40}$ [...] O_4, $u=0{,}384$	
3	$Mg_{1,50}Fe_{0,50}V_{1,00}O_4$	$Mg_{0,80}Fe_{0,20}$ [...] O_4, $u=0{,}383$	
4	$Mg_{0,33}Fe_{2,00}V_{0,67}O_4$	$Mg_{0,10}Fe_{0,90}$ [...] O_4, $u=0{,}382$	
5	$Mg_{0,80}Fe_{1,80}V_{0,40}O_4$	$Mg_{0,26}Fe_{0,74}$ [...] O_4, $u=0{,}383$	
6	$Mg_{0,80}Fe_{0,60}V_{1,60}O_4$	$Mg_{0,63}Fe_{0,37}$ [...] O_4, $u=0{,}385$	
7	$Mg_{1,00}Fe_{0,50}V_{1,50}O_4$	$Mg_{0,80}Fe_{0,20}$ [...] O_4, $u=0{,}386$	

* Положеиие этих твердых растворов в шпииельиой области данной системы показаио точками иа рис. 2.3, *б*.

$$(Mg_2VO_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}=(MgFe_2O_4)_{1-c}\,(Fe_2VO_4)_{0,5-0,5c}\,(Mg_2VO_4)_{1,5c-0,5},\quad 0{,}33\leqslant c\leqslant 0{,}75, \qquad (4.103)$$

из которых следуют расчетные формулы для

$$n_B(c)=\begin{cases}4-6{,}2c, & 0\leqslant c\leqslant 0{,}33, \qquad (4.104)\\ 2{,}4-1{,}4c, & 0{,}33\leqslant c\leqslant 0{,}75. \qquad (4.105)\end{cases}$$

В области концентрацнй $0\leqslant c\leqslant 0{,}33$ экспернментальная н расчетная зависимостн $n_B(c)$ практнческн совпадают, что подтверждает трактовку твердых растворов как трехкомпонентных, магнитный момент и распределенне катнонов в которых являются аддитивной суммой магннтных моментов и распределений, характерных для чнстых компонентов (4.102).

В области же концентраций $0{,}33\leqslant c\leqslant 0{,}75$ экспернментальные велнчины n_B значнтельно отклоняются от уравнення (4.105). Следовательно, н здесь большое разбавление растворов днамагннтными нонами магния приводнт к нарушенню коллинеарной магннтной структуры.

Для снстемы $(FeV_2O_4)_c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}$ в областн концентраций $0\leqslant\leqslant c\leqslant 0{,}5$ исходя нз уравнения (см. рнс. 2.3)

$$(FeV_2O_4)_c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}=(Mg_2VO_4)_{0,5c}\,(Fe_2VO_4)_{1,5c}\times\times(MgFe_2O_4)_{1-2c} \qquad (4.106)$$

получаем крнсталлохимическую формулу

$$Mg^{2+}_{0,24+0,02c}Fe^{2+}_{1,5c}Fe^{3+}_{0,76-1,52c}\,[Mg^{2+}_{0,76-1,02c}Fe^{2+}_{1,5c}Fe^{3+}_{1,24-2,48c}V^{4+}_{2c}]\,O_4, \qquad (4.107)$$

которая приводнт к уравнению для $n_B(c)$

$$n_B(c)=2{,}4-2{,}8c,\ \ 0\leqslant c\leqslant 0{,}5. \qquad (4.108)$$

Рассчнтанные по (4.108) значения $n_B(c)$ близкн к экспериментально нзмеренным велнчннам. Прн $c>0{,}5$ фигуратнвная точка раствора переходит в область образцов со структурой шпннели, где в качестве компонентов прнсутствуют окснды, имеющие неколлннеарную магннтную структуру (MgV_2O_4 и FeV_2O_4), н рассчнтать завнснмость магнитного момента $n_B(c)$ не представляется возможным.

Аналогичные результаты найдены для квазибннарной системы ванаднта магння с магнетитом $(MgV_2O_4)_c\,(Fe_3O_4)_{1-c}$. Она располагается в трех частных концентрацнонных треугольннках *CDE*, *BCE*, *BCF* (см. рис. 2.3).

Эксперимент	Расчет
нейтронографический анализ	
	$Mg_{0,25}Fe_{0,75}[\ldots]O_4$
$Mg_{0,69}Fe_{0,31}[\ldots]O_4,\ u=0,385$	$Mg_{0,50}Fe_{0,50}[\ldots]O_4$
$Mg_{0,80}Fe_{0,20}[\ldots]O_4,\ u=0,382$	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}[\ldots]O_4$
	$Mg_{0,08}Fe_{0,92}[\ldots]O_4$
	$Mg_{0,25}Fe_{0,75}[\ldots]O_4$
	$Mg_{0,70}Fe_{0,30}[\ldots]O_4$
	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}[\ldots]O_4$

В области образцов со структурой шпинели Mg_2VO_4—MgV_2O_4—FeV_2O_4—
—Fe_2VO_4 $(0,50 \leqslant c \leqslant 1,0)$ в качестве компонентов присутствуют неколлинеарные ферромагнетики, и вычисление магнитного момента раствора затруднительно. В области же концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0,5$ в рамках обсуждаемого приближения легко получить кристаллохимические формулы

$$Fe^{2+}_{2c}Fe^{3+}_{1-2,24c}Mg^{2+}_{0,24c}\ [Fe^{2+}_{1-c}Fe^{3+}_{1-1,76c}Mg^{2+}_{0,76c}V^{4+}_{2c}]\ O_4, \qquad (4.109)$$

$$Fe^{2+}_{0,5+0,5c}Fe^{3+}_{0,76-1,52c}Mg^{2+}_{1,02c-0,26}\ [Fe^{2+}_{0,5+0,5c}Fe^{3+}_{1,24-2,48c}Mg^{2+}_{0,26-0,02c}V^{4+}_{2c}]\ O_4, \qquad (4.110)$$

которые приводят к расчетным зависимостям n_B в виде

$$n_B(c) = \begin{cases} 4 - 7,6c, & 0 \leqslant c \leqslant 0,33, \qquad (4.111) \\ 2,4 - 2,8c, & 0,33 \leqslant c \leqslant 0,50. \qquad (4.112) \end{cases}$$

Экспериментальные значения n_B в этом интервале концентраций близки к расчетным и подтверждают, следовательно, представление этих растворов в качестве трехкомпонентных.

Аналогичные соображения можно высказать и о системе ванадита магния с магниевым ферритом $(MgV_2O_4)_c\,(MgFe_2O_4)_{1-c}$ в области концентраций $0 \leqslant c \leqslant 0,5$. Что касается квазибинарных твердых растворов $(MgV_2O_4)_c \times$ $\times\,(Fe_2VO_4)_{1-c}$ и $(Mg_2VO_4)_c\,(FeV_2O_4)_{1-c}$, где в качестве компонентов присутствуют неколлинеарные ферромагнетики, оценка распределения ионов по узлам кристаллической решетки из результатов магнитных измерений затруднена. Здесь необходимы были непосредственные рентгенонейтронографические дифракционные измерения.

Особенности методики дифракционных измерений в этой системе сводились к следующему. Съемку шпинельных твердых растворов осуществляли в двух излучениях. Съемка образцов в железном излучении позволила ввиду близости атомных факторов рассеяния Fe и V определить количество катионов $Mg(\lambda)$ в тетраэдрических позициях шпинели $Mg_x(Fe,\ V)_{2-x}O_4$ из формулы

$$Mg_\lambda(Fe,\ V)_{1-\lambda}[Mg_{x-\lambda}(Fe,\ V)_{2-x+\lambda}]\ O_4. \qquad (4.113)$$

Затем определяли количество катионов Fe и V в неэквивалентных позициях шпинели при съемке образцов в хромовом излучении, так как учет аномальной дисперсии в этом случае дает максимальную разницу в атомных

факторах рассеяния Fe и V. В обоих случаях параметры катионного распределения и кислородные параметры находили графическим решением уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{расч}=(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{эксп}$. При этом для каждого случая в отдельности вычисляли фактор Дебая—Валлера, сравнивая величины $(I_{hkl})_{эксп}$ с $(I_{hkl})_{расч}$.

Нейтронографическим анализом определяли для ряда составов распределение катионов Mg и Fe по неэквивалентным позициям шпинельной структуры и кислородные параметры. При этом распределение ионов ванадия в шпинели взяли из данных рентгенографического анализа.

Экспериментальные результаты представлены в табл. 21 и на рис. 4.34 и 4.35. Рассмотрим твердые растворы двух ортованадатов $(Mg_2VO_4)_c\times$ $\times(Fe_2VO_4)_{1-c}$ (см. табл. 21, образцы 1—3). Прямые 1′ и 2′ (см. рис. 4.35) показывают аддитивное изменение концентрации ионов магния и железа в тетраэдрических узлах шпинельной решетки. Экспериментальные данные (*1* и *2*) близки к расчетным и подтверждают представление катионного распределения в этих растворах в виде аддитивной суммы распределений, свойственных чистым компонентам Mg_2VO_4 и Fe_2VO_4.

В шпинельной области Mg_2VO_4—Fe_2VO_4—Fe_3O_4—$MgFe_2O_4$ рассмотрим два твердых раствора: $Mg_{0,33}Fe_{2,00}V_{0,67}O_4$ и $Mg_{0,80}Fe_{1,80}V_{0,40}O_4$ (см. табл. 21, образцы 4, 5). Представим первый твердый раствор в виде $(Fe_2VO_4)_{0,67}\times$ $\times(MgFe_2O_4)_{0,33}$, тогда экспериментально найденное распределение катионов хорошо согласуется с расчетным, полученным как аддитивная сумма распределений, свойственных чистым компонентам Fe_2VO_4 и $MgFe_2O_4$. Если же для этого твердого раствора в качестве исходных компонентов взять соединения MgV_2O_4 и Fe_3O_4, то получим распределение вида

$$Mg_{0,33}Fe_{0,67}\,[Fe_{1,33}V_{0,67}]\,O_4 \tag{4.114}$$

резко отличающееся от найденного экспериментально (см. табл. 21, образец 4).

Второй твердый раствор $Mg_{0,80}Fe_{1,80}V_{0,40}O_4$ расположен внутри частного концентрационного треугольника Mg_2VO_4—Fe_2VO_4—$MgFe_2O_4$ и в соответствии с уравнением (4.87) для $0,33\leqslant c\leqslant 1,0$ представляет собой трехкомпонентный твердый раствор. Распределение катионов в нем, рассчитанное в обсуждаемом приближении, практически совпадает с экспериментально найденным (см. табл. 21, образец 5).

В то же время расчет катионного распределения с использованием в качестве исходных компонентов Mg_2VO_4 и Fe_3O_4 или $MgFe_2O_4$ и FeV_2O_4 (см. рис. 2.3) приводит соответственно к формулам

$$Mg_{0,40}Fe_{0,60}\,[Mg_{0,40}Fe_{1,20}V_{0,40}]\,O_4, \tag{4.115}$$

$$Mg_{0,20}Fe_{0,80}\,[Mg_{0,60}Fe_{1,00}V_{0,40}]\,O_4, \tag{4.116}$$

отличающимся от экспериментально найденного распределения.

Эти результаты полностью подтверждают триангуляцию области, ограниченной Mg_2VO_4—Fe_2VO_4—Fe_3O_4—$MgFe_2O_4$, на два частных концентрационных треугольника: *BEC* и *CED*.

В области Mg_2VO_4—MgV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4 экспериментально найдено катионное распределение в твердых растворах $(Mg_2VO_4)_{0,40}(FeV_2O_4)_{0,60}$ и $(Mg_2VO_4)_{0,50}(FeV_2O_4)_{0,50}$ (см. табл. 21, образцы 6 и 7). Катионное распределение в этих твердых растворах составлено аддитивно из распределений чистых компонентов Mg_2VO_4, MgV_2O_4 и Fe_2VO_4. Приведенные

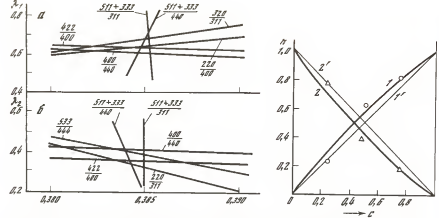


Рис. 4.34. Графическое решение уравнений вида $(I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{\text{расч}} = (I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2})_{\text{эксп}}$ для состава $(Mg_2VO_4)_{0.4}(FeV_2O_4)_{0.60}$ (табл. 21, образец 6)

а — по результатам съемки в Co—K_α излучении, λ_1 — доля ионов Mg в тетраэдрических узлах; *б* — по результатам съемки в Cr—K_α излучении, λ_2 — доля ионов Fe в тетраэдрических узлах

Рис. 4.35. Концентрация (n) Mg(*1, 1′*) и Fe (*2, 2′*) в тетраэдрических узлах шпинельной решетки твердых растворов $(Mg_2VO_4)_c(Fe_2VO_4)_{1-c}$,

1, 2 — эксперимент, *1′, 2′* — расчет

в таблице экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению (4.89) в области концентраций $0{,}33 \leqslant c \leqslant 1{,}0$.

Напротив, расчет при двухкомпонентном их представлении дает формулы, отличные от найденных экспериментально. Например, для твердого раствора $(Mg_2VO_4)_{0.40}(FeV_2O_4)_{0.60}$ получаем

$$Mg_{0.40}Fe_{0.60}[Mg_{0.40}V_{1.60}]O_4, \qquad (4.117)$$

$$Mg_{0.80}Fe_{0.20}[Fe_{0.40}V_{1.60}]O_4, \qquad (4.118)$$

что не подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, триангуляция области Mg_2VO_4—MgV_2O_4—FeV_2O_4—Fe_2VO_4 на два частных концентрационных треугольника получает непосредственное экспериментальное обоснование.

4.2. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВАРИАНТОВ ТРИАНГУЛЯЦИИ

Нами проведен [239] химический анализ двух образцов в системах Mn—Ti—Fe—O и Co—Ti—Fe—O (см. рис. 2.1, 2.2) по методике, разработанной в [29, 31]. Ее особенности подробно обсуждены в гл. 1. Для определения ионов Mn^{3+} и Co^{3+} использовали метод определения содержания активного кислорода, т. е. того кислорода, который превышает количество, отвечающее оксиду MnO(CoO). Избыток закисного железа оттитровывали раствором сернокислого церия, используя в качестве индикатора ферроин [30].

Брутто-состав образца в системе Mn—Ti—Fe—O, подвергнутого химическому анализу, можно записать в виде $(Fe_2TiO_4)_{0.4}(Mn_3O_4)_{0.6}$. Из этой

записи видно, что в образце, казалось бы, должно содержаться значительное количество двухвалентного железа. Однако исходя из представлений о триангуляции, развитых выше, и учитывая положение фигуративной точки *1* в концентрационном треугольнике (см. рис. 2.1), этот твердый раствор следует трактовать как трехкомпонентный раствор ортотитаната марганца, феррита марганца с гаусманитом в соответствии с уравнением

$$(Fe_2TiO_4)_{0.4}(Mn_3O_4)_{0.6}=(Mn_2TiO_4)_{0.4}(MnFe_2O_4)_{0.4}(Mn_3O_4)_{0.2}. \qquad (4.119)$$

В соединении, написанном справа, двухвалентное железо практически отсутствует, что и подтверждается химическим анализом. Показано также, что содержание трехвалентного марганца меньше, чем требовалось бы для стехиометрии в левой части уравнения (4.119), и близко к его количеству, необходимому в соответствии с правой частью уравнения (4.119).

Аналогичным образом в системе Co—Ti—Fe—O твердый раствор $(Fe_2TiO_4)_{0.4}(Co_3O_4)_{0.6}$ необходимо трактовать в соответствии с уравнением

$$(Fe_2TiO_4)_{0.4}(Co_3O_4)_{0.6}=(Co_2TiO_4)_{0.4}(CoFe_2O_4)_{0.4}(Co_3O_4)_{0.2}. \qquad (4.120)$$

Отсутствие по результатам химического анализа двухвалентного железа также подтверждает справедливость триангуляции, предложенной ранее.

Аналогичные результаты были получены нами и для других твердых растворов оксидов металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе подведены некоторые итоги исследования многокомпонентных твердых растворов феррошпинелей. Синтез их, как было установлено, представляет довольно деликатную и трудоемкую задачу, так как даже при одинаковом температурном режиме и сходной дозировке содержания кислорода в газовой фазе во время обжига оксидов на основе металлов переменной валентности их положение относительно области гомогенности может оказаться различным в пределах одной и той же серии твердых растворов. Это обстоятельство часто служит причиной различия в свойствах образцов, измеренных разными авторами, и затрудняет проведение корректного анализа зависимостей состав—свойство в сколько-нибудь значительных концентрационных пределах твердых растворов.

В этой связи представляется перспективным метод определения зависимостей состав—свойство путем восстановления ограниченного количества исходных образцов, позволяющий получать информацию в широком интервале концентраций для однотипных по отклонению от состава (на низкокислородной границе области гомогенности) твердых растворов оксидов. Этот метод, подробно обсужденный для твердых растворов феррошпинелей в равновесии с низшими оксидами, может быть использован, как представляется, и для других твердых растворов оксидов на основе металлов переменной валентности.

Кристаллическая решетка рассмотренных оксидов имеет два типа неэквивалентных узлов. Проведенная триангуляция шпинельных областей показывает, что энергетические факторы (энергия Маделунга, энергия борновского отталкивания, энергия стабилизации ионов, энергия анионной

поляризации), обусловливающие распределение ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам шпинельной структуры и характеризующие реальную структуру простых компонентов, расположенных в вершинах частных концентрационных треугольников, сохраняют в этом случае свое значение и при образовании твердых растворов. Это характерно, по-видимому, для систем, в состав которых входят ионы металлов, имеющие близкие (не резко отличающиеся) энергии предпочтения к узлам с определенной симметрией. Следует подчеркнуть также, что применительно к твердым растворам феррошпинелей триангуляция первичного концентрационного треугольника, как видно из приведенного анализа, учитывает и распределение ионов металлов по кристаллографически неэквивалентным позициям кристаллической решетки. При этом аддитивное распределение в сложных квазитройных системах (Mn_2TiO_4—Fe_2TiO_4—$MnFe_2O_4$, например) часто сохраняется и тогда, когда в составляющих их квазибинарных системах (Mn_2TiO_4—Fe_2TiO_4) наблюдаются отклонения от аддитивности. Это обстоятельство связано с присутствием ионов переменной валентности и изменением условий «конкуренции» с другими ионами при переходе от квазибинарных к более сложным твердым растворам.

Вместе с тем следует иметь в виду, что в твердых растворах оксидов на основе металлов переменной валентности возможно протекание окислительно-восстановительных реакций, которые могут осложнить триангуляцию концентрационного треугольника на вторичные треугольники.

Методы физико-химического анализа твердых растворов оксидов металлов, проиллюстрированные в настоящей работе на примере феррошпинелей, могут быть перенесены на оксиды металлов со структурой граната, перовскита и других, имеющих широкие области твердых растворов, кристаллическая решетка которых содержит неэквивалентные в кристаллографическом отношении позиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов металлов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.

2. *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1968. 304 с.

3. *Третьяков Ю. Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.

4. *Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И.* Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. Л.: Химия, 1973. 223 с.

5. *Воробьев Ю. П., Мень А. Н., Фетисов В. Б.* Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983. 288 с.

6. *Третьяков Ю. Д.* Принципы создания новых твердофазных материалов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 5. С. 693—701.

7. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, М. Г. Журавлева, В. Ф. Балакирев, А. А. Щепеткин. М.: Металлургия, 1970. 400 с.

8. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.

9. *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ. М.; Л.; Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.

10. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. А.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.

11. *Захаров А. М.* Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. М.: Металлургия, 1985. 134 с.

12. *Трунин А. С.* Принципы формирования, разработка и реализация общего алгоритма исследования многокомпонентных систем: Дис. ... д-ра хим. наук. Свердловск, 1984. 333 с.

13. VI Всесоюз. совещ. по физ.-хим.

анализу: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1983. 248 с.

14. *Позднякова Е. А., Комиссарова Т. Е.* Определение степени окисления элементов в ферритах // Журн. аналит. химии. 1971. Т.26, № 10, С. 2046—2048.

15. *Михайлова З. М., Мирский Р. В.* Определение двух- и трехвалентного железа в трудноразлагаемых породах // Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18, № 4, С. 857—859.

16. *Арон Л. М., Прыткова Е. В.* Определение двух- и трехвалентного железа в оксалатных растворах // Завод. лаб. 1965. Т. 31, № 4. С. 553—554.

17. *Афанасьева Л. И., Бурова В. Д.* Определение железа (III) в присутствии железа (II) в силикатах меркурометрическим методом // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30, №3, С. 627—629.

18. Кулонометрическое определение окиси железа в вюстите / Г. Г. Михайлов, В. А. Кожеуров, Ю. А. Агеев, Н. А. Сидоров, Т. В. Алексеенко // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23, № 10. С. 1498—1501.

19. *Лаврухина А. К., Юкина Л. В.* Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. 220 с.

20. *Лаврухина А. К.* Количественное определение закиси, окиси и металлической меди при их совместном присутствии // Журн. аналит. химии. 1946. Т. 1, № 1. С. 73—76.

21. *Лобанов Ф. И., Онасова Р. Г.* Фотометрическое определение титана (III) и (IV) при совместном присутствии // Завод. лаб. 1977. Т. 43, № 4. С. 416—417.

22. *Бусев А. И., Соловьева Н. Г.* Комплексообразование в системе титан (III—IV) — тетрабромпирокатехин — органическое основание. Экстракционно-фотометрическое определение титана // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27, № 6. С. 1100—1102.

23. *Пятницкий И. В.* Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 260 с.

24. *Мелихов И. В., Белоусова М. Я.* Определение Co(II) и Co(III) при совместном присутствии методом сорбции // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25, № 6. С. 1144—1146.

25. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин, И. Я. Безруков. М.: Наука, 1981. 216 с.

26. *Долгорев В. А., Золотавин В. Л., Сериков Ю. А.* Методы определения ванадия низших степеней окисления // Завод. лаб. 1974. Т. 40, № 12. С. 1425—1430.

27. *Церковницкая И. А., Лужнин В. А.* Методы разделения элементов в различных степенях окисления // Журн. аналит. химии, 1969. Т. 24, № 1 С. 54—68.

28. *Червенко А. Г., Мельник П. М.* Определение трехвалентного никеля в закиси никеля // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22, № 7. С. 1428—1429.

29. *Позднякова Е. А., Комиссарова Т. Е.* Определение валентных состояний элементов в ферритах // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26, № 6. С. 1128—1132.

30. Объемный анализ / И. М. Кольтгоф, М. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма. М.: Госхимиздат, 1961. Т. 3. 840 с.

31. *Комиссарова Т. Е., Позднякова Е. А.* Определение железа (II) и марганца (III) в ферритах при совместном присутствии // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29, № 2. С. 306—309.

32. *Позднякова Е. А., Комиссарова Т. Е.* Определение валентных состояний элементов в ферритах: Сообщ. 2. Определение Mn (III) и железа (II) при совместном присутствии // Материалы 11 межотрасл. совещ. по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них. М., 1969. Ч. 2. С. 9—16.

33. *Позднякова Е. А, Комиссарова Т. Е., Козловская И. М.* Определение валентных состояний элементов в ферритах: Сообщ. 1. Определение «сверхстехиометрического» кислорода в некоторых ферритах // Там же. С.—3—9.

34. *Novak J., Gerber R.* Současný stav chemické analysy feritu se spinelovou strukturou // Chem. listy. 1969. Roč. 63, N 4. S. 395—413.

35. *Смит Я., Вейн Х.* Ферриты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.

36. *Гортер Е. В.* Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферримагнитных окислов // Успехи физ. наук. 1955. Т. 57, № 2/3. С. 279—346, 435—483.

37. *Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968.

38. *Shull C. C., Wollan E., Koehler W.* Neutron scattering and polarisation by ferromagnetic materials // Phys. Rev. 1951. Vol. 84, N 5. P. 912—921.

39. *Schmalzried H.* Die Selbstdiffusion von Fe in Magnetit im Zusammenhang mit der Electronenverteilung in Fe_3O_4 und Co_3O_4 // Ztschr. phys. Chem. 1962. Bd. 31, H. 3/4. S. 184—197.

40. *Bickford L. R.* The low temperature transformation in ferrites // Rev. Modern. Phys. 1953. Vol. 25, N 1. P. 75—79.

41. *Darken L. S., Garry R. W.* The system iron-oxygen. II: Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases // J. Amer. Chem. Soc. 1946. Vol. 68, N 5. P. 798—816.

42. *David J., Welch A. J. E.* The oxidation of magnetite and related spinels: Constitution of gamma ferric oxides // Trans. Faraday Soc. 1956. Vol. 52, N 12. P. 1642—1650.

43. *Мазо Д. М.* Определеиие среднеквадратных амплитуд отклонений атомов отдельных подрешеток в феррнтах со структурамн шпинелн и граната // Крнсталлография, 1968. Т. 13, № 5. С. 895—897.

44. *Bertaut E. F.* Sur quelques progrés récentes dans la cristallographie des spinelles, en particulier des ferrites // J. Phys. Rad. 1951. Vol. 12, N 3. P. 252—255.

45. *Epstein D. J., Frackiewicz B.* Some properties of quenched magnesium ferrites // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29, N 3. P. 376—377.

46. *Hafner S.* Metalloxyde mit Spinellstruktur // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1960. Bd. 40, H. 2. S. 207—242.

47. *Blackman L. C. F.* On the solubility of MgO in magnesium ferrite // Trans. Faraday Soc. 1959. Vol. 55, N 3. P. 391—398.

48. Фазовые превращеиия в иестехнометрическом феррите магиия / И. И. Вншиевский, Б. Г. Алапни, Е. И. Аксельрод, Б. Я. Сухаревский // Изв. АН СССР. Неорган. матерналы, 1970. Т. 6, № 8. С. 1479—1485.

49. *Corliss L. M., Hastings J. M., Brockmann F. G.* A neutron diffraction study of magnesium ferrite // Phys. Rev. 1953. Vol. 90, N 6. P. 1013—1018.

50. *Gorter E. W.* Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic oxides like those occuring in nature // Adv. Phys. 1957. Vol. 6, N 23. P. 336—361.

51. *Barth F. W.,Posnjak E.* Spinel structures: With and without variate atom equipoints // Ztschr. Kristallogr. 1932. Bd. 82, H. 5/6. S. 325—341.

52. *Readman P. W., Reilly W., Banerjee S. K.* An explation of the magnetic properties of Fe_2TiO_4 // Phys. Lett. A. 1965. Vol. 25, N 6. P. 446—447.

53. *Nicholls G. D.* The mineralogy of rock magnetism // Adv. Phys. 1955. Vol. 4, N 14, P. 113—189.

54. *Foster R. H, Hall E. O.* A neutron and X-ray diffraction study of Ulvöspinel, Fe_2TiO_4 // Acta crystallogr. 1965. Vol. 18, N 5. P. 857—862.

55. *Ishikawa Y.* Magnetic properties of a single crystal of Fe_2TiO_4 // Phys. Lett. A. 1967. Vol. 24, N 13. P. 725—727.

56. *Rossiter M. J., Clarke P. T.* Cation distribution in Ulvöspinel Fe_2TiO_4 // Nature. 1965. Vol. 207, N 4995. P. 402.

57. *Datta R. K., Roy R.* Equilibrium order-disorder in spinels // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. 50, N 11. P. 578—583.

58. *Delamoye P., Michel A.* Transformation cristallographique dans l'orthotitanate de magnesium // C. r. Acad. sci. 1969. Vol. 259, N 15. P. 837—838.

59. *Аграновская А. И., Саксонов Ю. Г.* Крнсталлическая структура твердых растворов в системах Mg_2TiO_4—$MgFe_2O_4$ и Mg_2TiO_4—$MgCr_2O_4$ // Кристаллографня. 1966. Т. 11, № 2. С. 200—203.

60. *Zeller C., Babkine J.* Mise en évidence d'une loi reliant le paramètre cristallin au chimisme des titanomagnetites// C. r. Acad. sci. 1965. Vol. 260, N 5. P. 1375—1378.

61. *Banerjee K., O'Reili W.* The behaviour of ferrous ions in iron-titanium spinels // J. Phys. and Chem. Solids. 1967. Vol. 28, N 7. P. 1323—1325.

62. *Akimoto S., Katsura T., Yoshida M.* Magnetic properties of $TiFe_2O_4 = Fe_3O_4$ system and their change with oxidation // J. Geomagn. and Geoelec. 1957. Vol. 9, N 4. P. 165—178.

63. *Neel L.* Some theoretical aspects of rock-magnetism // Adv. Phys. 1955. Vol. 4, N 14. P. 191—243.

64. *Reilly W., Banerjee S. K.* Cation distribution in titanomagnetites $(1-x) \times \times Fe_3O_4xFe_2TiO_4$ // Phys. Lett. 1965. Vol. 17, N 3. P. 237—238.

65. *Олейников Н. Н., Саксонов Ю. Т., Третьяков Ю. Д.* Исследоваиие фазовых равновеснй в снстеме MgO—FeO—Fe_2O_3 при 1400° С // Изв. АН СССР. Неорган. матерналы, 1965. Т. 1, № 2. С. 246—253.

66. *Gorter E. W.* L'aimantation spontance de ferrites ferromagnetiques a structure de spinelle // C. r. Acad. sci. 1950. Vol. 230, N 2. P. 192—194.

67. *Flood H., Hill D. G.* The redox equilibrium in iron oxide spinels and related systems // Ztschr. Electrochem. 1957. Bd. 61, H. 1. S. 18—24.

68. Снитез н крнсталлнческая структура твердых растворов в системах Mg—Ti—Fe—O и Mn—Ti—Fe—O / А. А. Щепеткии, В. И. Двиинн, Р. Г. Захаров Г. И. Чуфаров // Журн. неорган. хнмии, 1969. Т. 14, № 6. С. 1456—1459.

69. Крнсталлохнмическне превращения прн диссоциации шпннельиых твердых растворов в системе Mg—Ti—Fe—O в равновесных условиях / А. А. Щепеткин, В. К. Аитонов, В. И. Двнини, Г. И. Чуфаров // Там же. № 7. С. 1760—1764.

70. *Щепеткин А. А., Двинин В. И., Чуфаров Г. И* Магнитные свойства н осо-

бениости крнсталлической структуры шпинельных фаз в снстеме Mg—Ti—Fe—O // Изв. АН СССР. Неорган. матерналы. 1971. Т. 7, № 2. С. 275—278.

71. *Щепеткин А. А., Двинин В. И., Чуфаров Г. И.* Рентгенографнческое нсследоваиие крнсталлической структуры шпиельных окнслов в снстеме Mg—Ti—Fe—O // Кристаллографня. 1971. Т. 16, № 3. С. 527—531.

72. Кристаллохнмическне особеииости твердых растворов между 3—2 и 4—2 шпнелями / А. А. Щепеткии, В. И. Двииин, Р. Г. Захаров, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Неоргаи. материалы. 1970. Т. 6, № 8. С. 1470—1474.

73. *Sinha P. B., Sanjana N. R., Biswas A. W.* On the structure of some manganites // Acta crystallogr. 1957. Vol. 10, N 6. P. 439—440.

75. *Holgerson S., Herlin A.* Röntgenographic investigation of the orthotitanates // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1931. Bd. 198, N 1. S. 69—78.

75. *Wickham D. G., Menyik N., Dwight K.* Evidence for canted magnetic moments in manganous (Mn_2SnO_4) // J. Phys. and Shem. Solids. 1961. Vol. 20, N 3/4. P. 316—318.

76. *Hardy A., Lecerf A., Rault M., Viliers G.* Preparation, propriétés cristallines et magnétiques de l'orthotitanade de manganese Mn_2TiO_4 // C r. Acad. sci. 1964. Vol. 259, N 20. P. 3462—3465.

77. *Vincent H., Joubert H. C., Durif A.* Étude structurable des formes ordonnées des orthotitanates de zinc et de manganese // Bull. Soc. chim. France. 1966. Vol. 1, N 1. P. 246—250.

78. *Villers G., Lecerf A., Rault M.* Preparation, propriétés cristallines et magnétiques des spinelles de composition: $Mn^{2+}_{1+x}V^{3+}_{2(1-x)}\ Ti^{4+}_{x}O_4$, pour des valeurs de X comprises entre o et i // C. r. Acad. sci. 1965. Vol. 260, N 11. P. 3017—3020.

79. *Hastings J. M., Corliss L. M.* Neutron diffraction stady of manganese ferrite // Phys. Rev. 1956. Vol. 104, N 2. P. 328—331.

80. *Krupicka S., Zaveta K.* The distribution of ions and their valencies in manganese ferrites. I: $MnFe_2O_{4+\gamma}$ ferrites // Czech. J. Phys. 1959. Vol. 9, N 3. P. 324—331.

81. *Zaveta K.* Electrick vlastnosti ferritu se spinelevou structurou // Čs. čas. fys. A. 1960. Roč. 10, N 2. S. 147—161.

82. *Driessens F. C. M.* Chemical determination of the cation valencies in cubic $Mn_tFe_{3-t}O_4$ // Rec. trav. chim. 1964. Vol. 83, N 4. P. 329—339.

83. *McClure D. S.* The distribution of transition metal cations in spinels // J Phys. and Chem. Solids. 1957. Vol. 3, N 2 P. 311—317.

84. *Miller A.* Distribution of cations in spinels // J. Appl. Phys. Suppl. 1959. Vol. 30, N 2. P. 24S—25S.

85. *Крупичка С.* Фнзнка феррнтов н родственных нм магнитиых окнслов. М.: Мнр, 1976. Т. 1. 353 с.; Т. 2. 504 с.

86. *Rosenberg M., Nicolau P., Bunget I.* On some pecularities of the conduction process in the $Fe_xMn_{3-x}O_4$ system // Phys. status solidi. 1964. Vol. 4, N1. P. K121—K124.

87. *Broz G., Crupicka S., Zaveta K.* The distribution of ions and their valencies in manganese ferrites. II: $Mn_{1+x}Fe_{2-x}O_{4+\gamma}$ ferrites // Czech. J. Phys. 1959 Vol. 9, N 4. P. 481—487.

88. *Eschenfelder A. H.* Ionic valencies in manganese-iron spinels // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29, N 3. P. 378—380.

89. *Tarte P., Preudhomme J.* Infra-red spectrum and cation distribution in spinels // Acta crystallogr. 1963. Vol. 16, N 3. P. 227.

90. *Kasper J. S.* Magnetic structure of hausmannite Mn_3O_4 // Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II. 1959. Vol. 4, N 3. P. 178.

91. *Irani K. S., Sinha A. P. B., Biswas A. B.* Effect of temperature on the structure of manganites // J. Phys. and Chem. Solids. 1962. Vol. 23, N 6. P. 711—727.

92. О связи между давленнем диссоцнацнн и параметром кристаллнческой решетки многокомпонеитиых феррнтов иа основе феррита марганца / Ю. Д. Третьяков, Ю. Г. Саксоиов, И. В. Гордеев, Я. А. Зайоичковский, А. М. Гордина // Изв. АН СССР. Неорган. матерналы. 1965. Т. 1, № 3. С. 408—418.

93. *Callen R. E.* Ordering Effects on iron-rich manganese ferrite // Bull. Amer. Phys. Soc. 1960. Vol. 5, N 6. P. 458.

94. *Néel L.* Propriétés magnétiques des ferrites: Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme // Ann. Phys. 1948. Vol. 3, N 3/4. P. 137—198.

95. *Alperun H. A., Pickart S. J.* Evidence for tetrahedral site ordering in $Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$ // Bull. Amer Phys. Soc. 1960. Vol. 5, N 6. P. 458.

96. *Щепеткин А. А., Захаров Р. Г., Чуфаров Г. И.* О существованнн твердых растворов в системе Fe_2TiO_4—$MnFe_2O_4$ н их днссоцнации в равиовесных условнях // Жури. неоргаи. химни. 1970. Т. 15, № 7. С. 1953—1958.

97. *Щепеткин А. А., Захаров Р. Г., Чуфаров Г. И.* Фазовые равновесня при днссоциацнн шпннельиых окислов в сн-

стеме Mn—Ti—Fe—O // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, № 10. С. 2627—2632.

98. *Щепеткин А. А., Захаров Р. Г., Чуфаров Г. И.* Магнитные свойства и кристаллохимия твердых растворов ферритов с ортотитанатами в системе Mn—Fe—Ti—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 3. С. 514—517.

99. Распределение ионов в кристаллической структуре сложных шпинельных фаз системы Mn—Fe—Ti—O / Р. Г. Захаров, В. Г. Зубков, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 1. С. 86—89.

100. *Гуденаф Дж. Б.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.

101. *Goodenough J. B., Loeb A. L.* Theory of ionic ordering, cristal distrortion and magnetic exchange due to covalent forces in spinels // Phys. Rev. 1955. Vol. 98, N 2. P. 391—408.

102. *Schmalzried H.* Reaktionsmechanismen der Spinellbildung im festen Zustand // Ztschr. phys. Chem. N. F. 1962. Bd. 33, H. 1/4. S. 111—128.

103. *Fink G.* Zur Festkörperreaktion von CoO mit TiO_2 // Ibid. 1965. Bd. 44, N 1/2. S. 122—124.

104. *Romeijn F. C.* Physical and crystallographical properties of some spinels // Phillips Res. Repts. 1953. Vol. 8, N 4. P. 304

105. *Sakamoto N.* Magnetic properties of cobalt titanate // J. Phys. Soc. Jap. 1962. Vol. 17, N 1. P. 99—102.

106. *Poix P.* Sur une methode de determination de la repartition des cations dans les oxydes mixtes spinelles // Bull. Soc. chim. France. 1967. Vol. 2, N 2. P. 605—612.

107. *Paladino A. E., Roiter B. D.* Phase equilibria in the ferrite region of the system Fe—Co—O // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45, N 3. P. 32—37.

108. *Smiltens J.* Investigation of the ferrite region of the phase diagram Fe—Co—O // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 18. P 4881—4884.

109. *Cossee P.* Magnetic properties of cobalt in oxide lattices // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1958. Vol. 8, N 6. P. 483—488.

110. *Roth W. L.* The magnetic structure of Co_3O_4 // J. Phys. and Chem. Solids, 1964. Vol. 25, N 1. P. 1—10.

111. *Роде Е. Я.* Физико-химическое изучение окислов и гидрооксидов металлов // Журн. неорган. химии. 1956. Т.1, № 6. С. 1430—1439.

112. *Iida S., Sekizawa H., Aiyama Y.* Uniaxial anisotropy in iron-cobalt ferrites // J. Phys. Soc. Jap. 1958. Vol. 13, N 1. P. 58—71.

113. *Müller W., Schmalzried H.* Fehlordnung in Kobaltferrit // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1964. Bd. 68, H. 1/2. S. 270—276.

114. *Sawadzky G. A., Woude F., Morrish A. H.* Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel $CoFe_2O_4$ // J. Appl. Phys. 1968. Vol 39, N 2. P. 1204—1206.

115. *Sawadzky G. A., Woude F., Morrish A. H.* Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels // Phys. Rev. 1969. Vol. 187, N 2. P. 747—757.

116. Нейтронографические и рентгенографические исследования твердых растворов феррита и алюмината кобальта / Н. М. Чеботаев, В. Ф. Балакирев, В. В. Келарев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35, № 6. С. 1264—1266.

117. *Takahashi M., Guimarães J. R. C. Fine M. E.* Spinodal decomposition in the system $CoFe_2O_4$—Co_3O_4 // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54, N 6. P. 291—295.

118. *Takahashi M., Fine M. E.* Coercive force of spinodally decomposed cobalt ferrite with excess cobalt // Ibid. 1970. Vol 53, N 11. P. 633—634.

119. Синтез шпинельных твердых растворов в системе Co—Fe—Ti—O и некоторые особенности их кристаллической структуры / И. Н. Дубровина, Р. Г. Захаров, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров // ДАН СССР. 1972. Т. 203, № 5. С. 1065—1067.

120. *Щепеткин А. А., Дубровина И. Н.* Некоторые магнитные и кристаллохимические свойства шпинельных твердых растворов системы Co—Fe—Ti—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 3. С. 526—527.

121. Исследование равновесных условий при диссоциации твердых растворов окислов в системе Co—Fe—Ti—O / И. Н. Дубровина, В. К. Антонов, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18, № 7. С. 1925—1929.

122. О взаимной растворимости шпинельных твердых растворов в системе Co—Fe—Ti—O и их диссоциации в равновесных условиях / И. Н. Дубровина, В. К. Антонов, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47, № 6. С. 1424—1427.

123. *Paladino A. E.* Phase equilibria in the ferrite region of the system Fe—Ni—O // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. Vol. 42, N 4. P. 168—175.

124. *Shafer M. W.* Preparation and properties of ferrospinels containing

Ni^{3+} // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33, N 3. P. 1210—1211.

125. *Schafer M. W.* High temperature phase relations in the ferrite region of the Ni—Fe—O system / J. Phys. Chem 1961. Vol. 65, N 11. P. 2055—2062.

126. *Verwey E. J. W., Heilmann E. L.* Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures // J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15, N 4. P. 174—180.

127. *Архаров В. И., Богословский В. Н., Пащенко В. П.* Исследоваиие дефектиости кристаллической решетки неравновесиых шпииельных фаз // ДАН СССР. 1970. Т. 194, № 3. С. 628—631.

128. *Chappert J., Frankel R. B.* Mössbauer study of ferrimagnetic ordering in nickel ferrite and chromium-substituted nickel ferrite // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 19, N 10. P. 570—572.

129. *Potakova V. A., Zverev N. D., Romanov V. P.* On the cation distribution in $Ni_{1-x-y}Fe_y^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ spinel ferrites // Phys. status solidia A. 1972. Vol. 12, N 2. P. 623—627.

130. *Okazaki C.* X-ray studies on the ferrite-haemetite solid solutions // J. Phys. Soc. Jap. 1960. Vol. 15, N 11. P 2013—2017.

131. *Дубровина И. Н., Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* Особеииостн шпииельиых твердых растворов в системе Ni—Ti—Fe—O // Изв. АН СССР. Неоргаи. матерналы. 1972. Т. 8, № 8. С. 1459—1464.

132. Об основиых особенностях диссоцнации твердых растворов феррита иикеля с ульвошпииелью в равновесиых условнях / А. А. Щепеткни, В. К. Антонов, И. Н. Дубровииа, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 6. С. 60—63.

133. Магнитиые свойства и кристаллохнмия твердых растворов ортотитаиата иикеля с ферритамн иикеля и железа / И. Н. Дубровина, Р. Г. Захаров, В. Г. Зубков, А. А. Щепеткнн, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Неоргаи. матерналы. 1973. Т. 9, № 1. С. 90—93.

134. Равновесиые условня прн диссоцнацин твердых растворов феррнта иикеля с ортотнтанатом ннкеля / А. А. Щепеткии, В. К. Антоиов, И. Н. Дубровина, Г. И. Чуфаров // Жури. неорган. хнмии. 1972. Т. 17, № 5. С. 1372—1377.

135. *Inoye T., Iida S.* Specific heats of copper ferrite // J. Phys. Soc. Jap. 1958. Vol. 13, N 6. P. 656.

136. О равиовесиых условнях при восстаиовленни феррита медн $CuFe_2O_4$ водородом / Н. М. Стафеева, В. Н. Богословскнй, А. А. Щепеткин, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров // ДАН СССР, 1962. Т. 146, № 4. С. 874—876.

137. *Залазинский А. Г., Балакирев В. Ф., Чуфаров Г. И.* Днаграмма «давление кислорода—состав» в снстеме Fe—Cu—O при 1000° С // Жури. фнз. хнмии. 1969. Т. 43, № 6. С. 1636—1639.

138. *Ohnishi H., Teranishi T.* Crystal distortion in copper ferrite-chromite series // J. Phys. Soc. Jap. 1961. Vol. 16, N 1. P. 35—43.

139. *Kordes E., Röttig E.* Neie mischoxide mit spinelstruktur // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1951. Bd. 264, H. 1. S. 34—47.

140. *Jefferson C. F.* Constitution of $CuFe_5O_8$ // J. Appl. Phys 1965. Vol. 36, N 3. P. 1165—1166.

141. Равновесный состав фаз, образующихся прн восстановлеиин феррита одновалеитиой меди $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$/ А. Г. Залазннскнй, В. Ф. Балакнрев, Н. М. Чеботаев, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Неоргаи. матерналы. 1970. Т. 6, № 1. С. 162—163.

142. *Driessens F. C. M., Rieck G. D.* Phase Equilibria in the system Cu—Mn—O // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1967. Bd. 351, H. 1/2. S. 48—62.

143. *Заславский А. И., Плахтин В. П.* Катиониое распределенне в медномарганцевой шпниелн // Фнзика твердого тела. 1969. Т. 11, № 3. С. 820—822.

144. *Логинова М. В., Стогова В. А., Шефтель И. Т.* Структурные превращеиия н электропроводность медиомарганцевой шпинели // Изв. АН СССР. Неорган. матерналы. 1971. Т. 7, № 1. С. 120—123.

145. *Naik B. N., Sinha A. P. B.* Magnetic electrical properties of someferrite-manganite solid solutions // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1969. Vol. 7, N 3. P 170—174.

146. *Asbrink S.* On the structure of the spinel $CuMn_2O_4$ // Acta chem. scand. 1965. Vol. 19, N 7. P 1766—1767.

147. *Заславский А. И., Караченцева З. В., Жарикова А. И.* О катиониом распределенни в шпннели $CuMn_2O_4$ // Крнсталлографня. 1962. Т. 7, № 6. С. 835—843.

148. *Blasse G.* Ferromagnetism and ferrimagnetism of oxigen spinels containing tetravalent manganese // J. Phys. and Chem. Solids. 1966. Vol. 27, N 2. P. 383—389.

149. *Jogalekar P. P., Sinha P. B.* Characterization of ionic configurations in some spinels // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1967. Vol. 5, N 1. P. 9—13.

150. *O'Keeffe M.* Cation valencies and distributions in spinel structures containing manganese // Phys. and Chem. Soli-

ds. 1961. Vol. 21, N 3/4. P. 172—178.
151. *Miyahara S.* Jahn-Teller distortion in magnetic spinels // J. Phys. Soc. Jap. Suppl. B1. 1962. Vol. 17. P. 181—184.
152. *Андриевский А. И., Мочарнюк Г. Ф., Юскевич Ю. Г.* Рентгенографическое исследование некоторых смешанных ферритов // Физика металлов и металловедение. 1965. Т. 20, № 2. С. 216—220.
153. *Андриевский А. И., Юскевич Ю. Г., Мочарнюк Г. Ф.* Изучение микроструктуры медномарганцевых ферритов // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12, № 4. С. 661—664.
154. *Delorme C.* L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du «type NaCl» et du «type Spinelle». Chap. II—VI: Systeme Fe_2CuO_4—Mn_3O_4 // Bull. Soc. franc. minér. 1958. Vol. 81, N 4/6. P. 91—92.
155. *Бергштейн А., Червинка Л.* Влияние содержания марганца и кислорода на тетрагональную деформацию феррита меди // Чехосл. физ. журн. 1961. Т. B11, № 3. С. 584—594.
156. *Rienäcker G., Werner K.* Über Untersuchungen im System Kupfer / Sauerstoff // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1964. Bd. 275, H. 5/6. S. 275—280.
157. *Schmahl N. G., Müller F.* Gleichgewichtsstudien an ternären Oxidsystemen des Kupfers // Ibid. Bd. 232, H. 1/2. S. 12—24.
158. *Rosenberg M., Nicolau P., Mânâila R.* Preparation, electrical conductivity and tetragonal distortion of some manganite systems // J. Phys. and Chem. Solids. 1963. Vol. 24, N 12. P. 1419—1434.
159. *Щепеткин А. А., Зиновик М. А., Чуфаров Г. И.* Синтез и диссоциация твердых растворов $Cu_tMn_{1-t}Fe_2O_4$ в равновесных условиях // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, № 10. С. 2633—2636.
160. *Щепеткин А. А., Зиновик М. А., Чуфаров Г. И* К определению концентрационной зависимости свойство—состав в многокомпонентных твердых растворах окислов металлов // ДАН СССР. 1970. Т. 195, № 5. С. 1155—1157.
161. *Зиновик М. А., Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* Кристаллическая структура и магнитные свойства шпинельных твердых растворов в системе Cu—Mn—Fe—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 1. С. 132—137.
162. *Зиновик М. А., Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* Интерпретация свойств шпинельных твердых растворов в системе Cu—Mn—Fe—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 12. С. 2172—2176.
163. *Щепеткин А. А., Зиновик М. А., Чуфаров Г. И.* Фазовые равновесия при диссоциации твердых растворов $CuFe_2O_4$—Mn_3O_4 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 2. С. 291—295.
164. *Зиновик М. А., Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* Термодинамические особенности диссоциации сложных окислов в системе Cu—Mn—Fe—O // Изв. АН СССР. Материалы. 1971, № 3. С. 62—66.
165. *Rogers D. B., Arnott R. G., Wold A.* et al. The preparation and properties of some vanadium spinels // J. Phys. and Chem. Solids. 1963. Vol. 24, N 3. P. 347—360.
166. *Bernier J. C., Poix P.* Contribution a l'étude des êtats d'oxydation dans l'oxyde mixte spinelle Fe_2VO_4 // Ann. chim. (France). 1967. Vol. 2, N 2. P. 81—89.
167. *Wold A., Rogers D. B., Arnott R.* et al. Vanadium iron oxides // J. Appl. Phys. Suppl. 1962. Vol. 33, N 3. P. 1208—1209.
168. *Rogers D. B.* Some properties of oxydes with spinel structure in the Fe—V—O system // Techn. Rep. M. I. T. Lincoln Lab. 1962. P. 169—171.
169. *Rossiter M. J.* The Mössbauer spectra of some spinel oxides containing iron // J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol. 26, N 4. P. 775—779.
170. *Gupta M. P., Mathur H. B.* The cation distribution in the ferrite FeV_2O_4, Mössbauer and X-Ray diffraction studies // J. Phys. C: Solid State Phys. 1975. Vol. 8, N 3. P. 370—374.
171. Окисление железованадиевой шпинели кислородом / С. А. Амирова, В. В. Печковский, В. Г. Прохорова, Т. В. Островская, А. А. Лежнева // Журн. физ. хим. 1964. Т. 38, № 4. С. 916—920.
172. *Bernier J. C., Poix P., Michel A.* Mise enividence du ferrimagnetisme dans l'oxyde mixte Mn_2VO_4 // C. r. Acad. sci. 1963. Vol. 256, N 27. P. 5583—5585.
173. *Reuter B., Riedel R.* Über Oxidsysteme mit Übergangsmetallen in verschalten // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1967. Bd. 71, N 2. S. 189—195.
174. *Lensen M.* Sur la substitution dans quelques ferrites spinells des ions ferriques par des ions vanadium et gallium trivalents // Ann. chim. (France). 1959. Vol. 4, N 9/10. P. 891—947.
175. *Леонтьева И. А.* Равновесные соотношения и термодинамический анализ при восстановлении твердых растворов в системах Fe—Mn—V—O и Fe—Cr—V—O: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1967. 20 с.

176. *Goodenough J. B.* Semiconductivity and the chemical bond // Quart. Progr. Rept. Sollid State Res. Lincoln Lab. M. 1. 1. 1960. Oct. P. 68—69.

177. *Menjuk N., Wold A., Rogers D.* et al. Magnetic transitions in cubic spinels // J. Appl. Phys. Suppl. 1962. Vol. 33, N 3. P 1144—1145.

178. *Reuter B., Riedel E.* Zur Kristallchemie der Vanadin (III) Spinelle // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1969 Bd 369, H. 3/4 S. 306—312.

179. *Mathewson C. H., Spire E., Samans E. H.* Division of the iron-vanadium-oxygen system into some of its constituent binary and ternary systems // Trans Amer. Soc. Steel Treat. 1932. Vol. 20, N 4. P. 357—384.

180. *Plumier R.* Etude par diffraction des neutrons du compose spinelle MnV_2O_4 // C. r. Acad. sci. 1962. Vol. 255, N 18. P. 2244—2246.

181. *Варской Б. Н.* Рентгеноструктурные исследования шпинельных твердых растворов ферритов с ванадитами с использованием метода кластерных компонентов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пермь, 1975. 112 с.

182. *Воробьев Ю. П.* Исследование диссоциации и восстановления твердых шпинельных растворов в системе Fe—V—O в равновесных условиях: Дис. ... канд. техн. наук. Свердловск, 1966. 162 с.

183. *Wakihara M., Shimizu J., Katsura T.* Preparation and magnetic properties of the $FeV_2O_4—Fe_3O_4$ system // J. Solid State Chem. 1971. Vol. 3, N 4. P. 478—483.

184. *Lee I. Duc., Schroer D.* Mössbauer study of $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ spinels for the determination of cation distributions and magnetic structure // J. Phys. and Chem. Solids. 1976. Vol. 37, N 8. P. 739—746.

184. Синтез и структурные характеристики твердых растворов шпинельного типа в системе Mn—V—Fe—O / В. И. Пономарев, Р. Г. Захаров, А. А. Щепеткин, Г. И. Чуфаров // ДАН СССР. 1976. Т. 227, № 3, С. 622—624.

186. *Захаров Р. Г., Пономарев В. И., Щепеткин А. А.* Твердые растворы шпинельного типа в системе Mn—V—Fe—O / Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 8. С. 2069—2073.

187. *Захаров Р. Г., Пономарев В. И., Щепеткин А. А.* Магнитные свойства твердых растворов со структурой шпинели в системе Mn—V—Fe—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 1. С. 137—141.

188. *Захаров Р. Г., Пономарев В. И., Щепеткин А. А.* Структурные параметры шпинельных твердых растворов в системе Mn—V—Fe—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 11. С. 1926—1929.

189. *Rüdorf W., Reuter B.* Über Verbindungen des Vanadin (III) Oxyds und des Vanadin (IV) mit einigen zweiwertigen basischen Oxyden // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1947. Bd. 253, H. 3/4 S. 177—208.

190. *Oshima H., Shirasaki S., Yamamura H.* A study of 2-3 and 2-4 magnesiovanadate spinel solid solutions // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. Vol. 60, N 5/6. P. 277—278.

191. *White W. B., DeAngelis B. A.* Interpretation of the vibrational spectra of spinels // Spectrochim. acta A. 1967. Vol. 23, N 4. P 985—995.

192. *Plumier R., Tardiew A.* Etude par diffraction des neutrons du compose spinelle MgV_2O_4 // C. r. Acad. sci. 1963. Vol. 257, N 25. P 3858—3859.

193. *Cros B., Tourne G.* Equilibres de phases dans les systemes vanadium—metal—oxigene // Bull. Soc. chim. France 1975. N 5/6, pt. 1. P 1085—1088.

194. *Niziol S.* Investigation of magnetic properties of ZnV_2O_4 spinel // Phys status solidi A. 1973 Vol 18. N 1. P K11—K13.

195. Восстановление твердого раствора $MgFe_2O_4—MgV_2O_4$ / Г. М. Письменская, В. Ф. Балакирев, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1970. № 3. С. 9—12.

196. Равновесные соотношения при восстановлении водородом твердых растворов $Fe_3O_4—MgAl_2O_4$, $Fe_3O_4—MgV_2O_4$ и $Fe_3O_4—MgCr_2O_4$ / Г. М. Письменская, В. Ф. Балакирев, Г. П. Попов, Г. И. Чуфаров // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1970. № 8. С. 14—18.

197. Синтез и кристаллохимические характеристики шпинельных твердых растворов в системе Mg—V—Fe—O / В. И. Пономарев, Р. Г. Захаров, А. А. Щепеткин, Г И. Чуфаров // ДАН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 609—612.

198. Твердые растворы шпинельного типа в системе Mg—V—Fe—O / Р. Г. Захаров, А. В. Антонов, В. И. Пономарев, А. А. Щепеткин. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 8. С. 2074—2078

199. *Захаров Р. Г., Пономарев В. И. Щепеткин А. А.* Магнитные свойства шпинельных твердых растворов в системе Mg—V—Fe—O // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 5. С. 785 789.

200. *Захаров Р. Г., Пономарев В. И., Щепеткин А. А.* Структурные параметры шпииельных твердых растворов в системе Mg—V—Fe—O // Изв. АН СССР. Неоргаи. материалы. 1983. Т. 19, № 10. С. 1748—1752.

201. *Байков А. А.* Восстаиовлеиие и окисление металлов // Металлург. 1926. № 3. С. 5—25.

202. *Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* Особенностн днссоциацнн твердых растворов окислов в снстемах Me—Fe—O в равновесных условиях // Жури. иеоргаи. химии. 1972. Т. 17, № 6. С. 1533—1537.

203. *Шашкина А. В., Герасимов Я. И.* Равновесие твердого раствора FeO——MgO с водородом н актнвиости компонеитов раствора // Жури. физ. хнмнн. 1953. Т. 27, № 3. С. 399—410.

204. *Schmahl G. N., Frisch B., Stock G.* Gleichgewichtsuntersuchungen an Magnesiowiistiten und Magnesioferriten // Arch. Eisenhüttenw. 1961. Bd. 32, H. 5. S. 297—302.

205. *Балакирев В. Ф., Чуфаров Г. И.* Равиовесные условня в снстеме Co—O и Co—O—H // ДАН СССР. 1961. Т. 138, № 1. С. 112—114.

206. *Броховецкий Б. Г.* Фазовые равиовесия и термодннамический аиализ процессов восстановлеиия шпннельных твердых растворов в системах Fe—Al——O, Fe—Co—O, Fe—Co—Me—O(Me==Al, V): Дис. ... канд. хнм. иаук. Свердловск, 1972. 27 с.

207. *Кушко М. Т.* Исследованне процесса восстаиовлеиия и термодинамическнй аиализ твердых растворов в системах Ni—Fe—O, Ni—Me—Fe—O(Me==Al, V): Днс. ... канд. техи. иаук. Свердловск, 1970. 24 с.

208. Термодннамнческие свойства и кристаллохимические характернстнкн твердых растворов феррита цннка с магиетитом / Г. П. Попов, М. И. Симоиова, Т. А. Угольиикова, Г. И. Чуфаров // ДАН СССР. 1963. Т. 148, № 2. С. 357—360.

209. *Залазинский А. Г.* Равиовесные условия и крнсталлохнмнческне превращення при окислительно-восстановнтельиых процессах в системах Cu—Fe—O, Cu—Fe—Al—O, Cu—Fe—Cr—O: Днс. ... каид. хим. иаук. Свердловск, 1969. 24 с.

210. *Webster A. H., Bright N. F. H.* The system iron-titanium-oxygen at 1200° C and oxygen partiel pressures between 1 atm. and $2 \cdot 10^{-14}$ atm // J. Amer. Ceram. Soc. 1961. Vol. 44, N 3. P. 110—116.

211. *Резниченко В. А., Халимова Ф. Б., Уколова Т. П.* Окислы тнтаиа // Титаи и его сплавы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып. 9. С. 42—69.

212. *Hahn W. C., Muan A.* Studies in the system Mn—O: The Mn_2O_3—Mn_3O_4 and Mn_3O_4—MnO equilibria // Amer. J. Sci. 1960. Vol. 258, N 1. P. 66—78.

213. Определеиие вклада дефектиостн компонеитов в общую дефектиость растворов тнпа MeO по нзмеиеиию параметра их кристаллической решетки / М. П. Богдановнч, Ю. П. Воробьев, А. Н. Меиь, Г. И. Чуфаров // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 4. С. 677—680.

214. *Foster P. K., Welch A. J. E.* Metal-oxide solide solutions. Part I: Lattice-constant and phase relationships in ferrous oxide (wustite) and in solide solution of ferrous oxide and manganous oxide // Trans. Faraday Soc. 1956. Vol. 52, N 12. P. 1626—1635.

215. Исследование равиовесных условий при восстаиовлении феррита маргаица водородом / Б. Д. Авербух, Д. З. Брайнииа, В. К. Аитоиов, Г. И. Чуфаров // Жури. физ хнмнн. 1962. Т. 36, № 11. С. 2436—2441.

216. *Голубенко А. Н., Устинов О. А., Резухина Т. Н.* Термодииамические свойства тнтаната кобальта // Жури. фнз. хнмнн. 1965. Т. 39. № 5. С. 1164—1167.

217. *Ген М. Я., Еремина И. В., Федорова Е. А.* Получеиие сплавов Fe—Co в высокодисперсном состоянии и исследоваиие нх кристаллической структуры // Фнзнка металлов и металловедеиие. 1966. Т. 22, № 5. С. 721—724.

218. *Benard J.* Étude de la stabilité des solutions solides éntre les protoxydes de fer et de cobalt // C. r. Acad. sci. 1936. Vol. 203, N 24. P 1356—1359.

219. *Воробьев Ю. П., Богословский В. Н., Чуфаров Г. И.* Определение константы равиовесия реакции восстаиовлеиия водородом магнетнта до железа при 1000° С // ДАН СССР. 1966. Т. 167, № 5, С. 1112—1114.

220. Термодинамическнй аналнз реакций восстаиовлення, диссоциации и образоваиня из элемеитов и окислов $CuAlO_2$, $CuCrO_2$, $CuFeO_2$ / А. Г. Залазннскнй, В. Ф. Балакнрев, Х. М. Чеботаев, Г. И. Чуфаров // Журн. неоргаи. химии. 1969. Т. 14, № 3. С. 624—626.

221. *Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* Связь равиовесиого давлеиия кислорода с последовательностью крнсталлнческих превращеннй при диссоциацнн твердых растворов окислов металлов // Фнзнческая химня окислов металлов. М.: Наука, 1971. С. 160—167.

222. *Воробьев Ю. П., Богачева Е. Г.,*

Чуфаров Г. И. Равновесие при восстановлении водородом твердого раствора $FeV_{0.6}Fe_{1.4}O_4$ // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11, № 9. С. 2021—2024.

223. Термодинамический анализ реакции восстановления твердых растворов ортотитаната железа с магнетитом / А. А. Щепеткин, В. К. Антонов, В. И. Двинин, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 1. С. 51—55.

224. *Двинин В. И., Щепеткин А. А.* О связи равновесного давления кислорода со структурными характеристиками твердых растворов окислов металлов // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 6. С. 1567—1569.

225. *Щепеткин А. А.* Фазовые соотношения при окислительно-восстановительных процессах в магниймарганцевых ферритах и их влияние на некоторые магнитные свойства: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1964. 16 с.

226. *Брайнина Д. З.* Исследование структуры и свойств марганцевого и марганец-цинкового ферритов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1965. 15 с.

227. *Корнеев Ю. А.* Диссоциация и восстановление твердых растворов хромшпинелидов в равновесных условиях: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1965. 18 с.

228. *Такенов Т. Д.* Исследования диссоциации и восстановления сложных окислов в системе Mn—Fe—Cr—Al—O в равновесных условиях: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1966. 15 с.

229. *Добровинский Р. Ю.* Исследование процесса восстановления и термодинамический анализ шпинельных твердых растворов ферритов и хромитов металлов группы железа: Дис. ... канд. техн. наук. Свердловск, 1967. 20 с.

230. *Письменская Г. И.* Исследование структурных и термодинамических характеристик твердых растворов в системах Fe_3O_4—$MgAl_2O_4$; Fe_3O_4—$MgCrO_4$; Fe_3O_4—MgV_2O_4; $MgFe_2O_4$—MgV_2O_4: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1971. 19 с.

231. *De Boer F., Van Santen J. H., Verwey E. J. W.* The electrostatic contribution to the lattice energy of some ordered spinels // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18, N 7. P. 1032—1034.

232. *Dunitz J. D., Orgel L. E.* Electronic properties of transition-metal oxides II: Cation distribution among Octahedral and tetrahedral sites // J. Phys. and Chem. Solids. 1957. Vol. 3, N 2. P. 318—323.

233. *Van Vleck G. H.* The group relation between the Milliken and Slater-Pauling theories of valence // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3, N 12. P. 803—807.

234. *Sugand S., Shulman R. G.* Covalency effects in $KNiF_6$. III: Theoretical studies // Phys. Rev. 1963. Vol. 130, N 2. P. 517—530.

235. *Щепеткин А. А., Чуфаров Г. И.* О кристаллохимических особенностях твердых растворов окислов металлов // ДАН СССР. 1970. Т. 193, № 3. С. 609—610.

236. *Щепеткин А. А.* Фазовые равновесия в системах Me_1—Me_2—Fe—O и кристаллохимия сложных феррошпинелей: Дис. ... д-ра хим. наук. Свердловск, 1973. 287 с.

237. *Miyahara S., Kino Y.* Equilibriam phase diagram of $CuFe_2O_4$—$Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ system // Jap. J. Appl. Phys. 1965. Vol. 4, N 4. P. 310.

238. *Manhes G., Baffier N., Huber M.* Preparation et propriétés cristallographiques des solutions solides spinelles $Cu(Fe_xMn_{2-x})O_4$ // C. r. Acad. sci. 1971. Vol. 272, N 3. P. 300—302.

239. К интерпретации свойств сложных твердых растворов окислов на основе металлов переменной валентности / А. А. Щепеткин, Р. Г. Захаров, В. И. Пономарев, Е. Г. Рассказова. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 12. С. 3179—3182.

ОГЛАВЛЕНИЕ

2 руб.